THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Didier SORIEUL

Etude comparative du comportement des différents carbures des métaux de la colonne 4A en atmosphère oxydante. Rôle joué par la pression des gaz

---

Soutenue le 11 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM BESSON *Président*

BONNETAIN, BLUM } *Examinateurs*

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Didier SORIEUL

Etude comparative du comportement des différents carbures des métaux de la colonne 4A en atmosphère oxydante. Rôle joué par la pression des gaz

---

Soutenue le 11 Décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM BESSON *Président*

BONNETAIN, BLUM } *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale

MM. DODU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
MASSEPORT Jean	Géographie
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides

MM. SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLAND François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M. VERAIN André	Physique
Mme VEYRET Germaine	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. BULLEMER Bernhard	Physique
HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GAVEND Michel	Pharmacologie
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie Analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire

MM. LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
LUU DUC Cuong	Chimie Organique
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
MARECHAL Jean	Mécanique
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
MICOUD Max	Maladies infectieuses
MOREAU René	Hydraulique (INP)
NEGRE Robert	Mécanique
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie
PELMONT Jean	Physiologie animale
PERRET Jean	Neurologie
PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle PIERY Yvette	Biologie animale
MM. RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RENAUD Maurice	Chimie
RICHARD Lucien	Botanique
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean Claude	Chimie générale
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VIALON Pierre	Géologie
VOOG Robert	Médecine interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHEEKE John	Thermodynamique
GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A Rachel,

A Bruno,

REMERCIEMENTS

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été poursuivies au Centre d'Etude Nucléaires de Grenoble, grâce à une Bourse du Commissariat à l'Energie Atomique.

Monsieur le Professeur BESSON, sous la direction duquel a été effectué le présent travail, a tenu à me suivre avec un soin constant, tant au cours de mon travail expérimental que pendant la réadction de cette thèse. Sa grande expérience scientifique m'a été particulièrement précieuse. Qu'il reçoive l'expression de ma reconnaissance la plus sincère.

A Monsieur L.BONNETAIN, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury, j'adresse mes remerciements les plus vifs.

Que Monsieur P.L.BLUM reçoive ici l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury et pour m'avoir accueilli dans son Service.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur BLIN, Chef du Département de Métallurgie de Grenoble d'avoir bien voulu m'accepter dans son unité.

J'associerai à ces remerciements les ingénieurs et agents techniques du S.P.C.C., et plus particulièrement du Laboratoire de Thermochimie, qui m'ont apporté le concours de leur compétence, de leur expérience et de leur amitié.

Je remercie enfin Madame GAUTHIER qui a bien voulu se charger de la dactylographie de ces pages.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDATION DES CARBURES DE TITANE, DE ZIRCONIUM, DE HAFNIUM.

I- INTRODUCTION

II- THEORIE DE WEBB, NORTON et WAGNER

III- APPLICATION A L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES CARBURES DES METAUX DE LA COLONNE IV A

1- Le carbure de titane

2- Le carbure de zirconium

3- Le carbure de hafnium

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES DEFAUTS DE RESEAU DES OXYDES FORMES

I- INTRODUCTION

II- THEORIE DES DEFAUTS DE RESEAU

A- Semi-conducteur n

B- Semi-conducteur p

III- L'OXYDE DE TITANE

IV- L'OXYDE DE ZIRCONIUM

V- L'OXYDE DE HAFNIUM

METHODE EXPERIMENTALE

I- ECHANTILLON

II- APPAREILLAGE

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE TITANE

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Suspension de l'échantillon

B- Résultats expérimentaux.

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE ZIRCONIUM

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Inactivité du carbone

B- Mode de suspension de l'échantillon

C- Résultats expérimentaux

D- Etude théorique des mécanismes de réaction

E- Traitement des résultats expérimentaux.

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE HAFNIUM

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Mode de suspension de l'échantillon

B- Résultats expérimentaux

C- Etude théorique des mécanismes de réaction

D- Traitement des résultats expérimentaux

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

L'étude que nous nous sommes proposée concerne l'oxydation des carbures des métaux de transition de la colonne IV A par le dioxyde de carbone et notamment le rôle de la pression du gaz oxydant.

Comme nous le verrons plus tard, la littérature ne fait état que d'études d'oxydation de ces carbures par l'oxygène, mais ne mentionne aucun travail relatif au dioxyde de carbone.

A côté de l'aspect purement expérimental de cette étude, nous chercherons à élucider les mécanismes d'oxydation de ces différents carbures.

Dans les deux premiers chapitres nous ferons une synthèse de la littérature parue sur l'oxydation des carbures de titane, de zirconium et de hafnium et sur les défauts de réseau dans les oxydes de ces métaux.

Dans les trois chapitres suivants, nous exposerons l'étude expérimentale de l'oxydation de ces carbures par le dioxyde de carbone, puis nous essayerons de proposer une explication théorique de ces résultats expérimentaux.

Enfin, nous comparerons le comportement de ces différents carbures en atmosphère de dioxyde de carbone.

...

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDATION DES CARBURES DE TITANE, DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM

I- INTRODUCTION

Leurs hauts points de fusion ont donné à ces carbures un attrait potentiel en vue d'applications à haute température. WEBB, NORTON et WAGNER[1] ont publié une étude thermodynamique afin de choisir les carbures les plus prometteurs en ce qui concerne leur résistance à l'oxydation. Les critères de WEBB, NORTON et WAGNER ont été appliqués,entre autres,à la prévision de la tenue des carbures de titane, de zirconium et de hafnium en atmosphère oxygénée à des températures allant de 1000 à 2000 K.

II- THEORIE DE WEBB, NORTON et WAGNER

Dans le cas général, un carbure métallique montrera une bonne résistance à l'oxydation seulement s'il se forme une couche d'oxyde dense et adhérente à la surface du carbure. Puisque les oxydes du carbone sont tous gazeux, il est clair que la protection du substrat ne peut être assurée que par la formation d'un oxyde de l'élément métallique.

WEBB, NORTON et WAGNER ont considéré le système formé d'un carbure métallique Me C_x au contact de l'oxyde Me O_y en présence d'oxygène:

Me C_x / Me O_y / O_2

Si l'oxyde métallique réagit avec le carbure pour former CO ou CO_2 à l'interface Me C_x/Me O_y, et si la pression résultante est suffisamment élevée, l'oxyde peut se rompre et, par là, perdre son rôle de barrière à l'oxydation ultérieure de l'alliage. A haute température, on peut s'attendre à ce que

...

l'équilibre soit rapidement atteint à l'interface alliage/oxyde, et dans ce cas, les pressions de CO et de CO_2 peuvent être calculées à partir des enthalpies libres standards des réactions:

$$\ll C \gg + \frac{1}{y} \; <Me\ O_y> \rightleftarrows CO + \frac{1}{y} \; \ll Me \gg \qquad (1)$$

$$\ll C \gg + \frac{2}{y} \; <Me\ O_y> \rightleftarrows CO_2 + \frac{2}{y} \; \ll Me \gg \qquad (2)$$

Si a_{Me} et a_c représentent les activités respectives du métal et du carbone à l'interface alliage/oxyde, on obtient les relations:

$$\Delta G_1^\circ = - RT \ln \frac{P_{CO} \cdot a_{Me}^{1/y}}{a_c} \qquad (3)$$

$$\Delta G_2^\circ = - RT \ln \frac{P_{CO_2} \cdot a_{Me}^{2/y}}{a_c} \qquad (4)$$

La position des équilibres dépendra, évidemment, des stabilités relatives de l'oxyde métallique solide et des oxydes gazeux du carbone.

. Si CO et CO_2 sont beaucoup plus stables que Me O_y, de manière que la somme des pressions d'équilibres ($P_{CO} + P_{CO_2}$) soit plus grande que la pression atmosphérique, le dégagement gazeux est susceptible de rompre la couche d'oxyde. Dans ces conditions l'oxydation du carbure sera certainement plus rapide que l'oxydation du métal pur correspondant.

. Si l'oxyde métallique est beaucoup plus stable que les oxydes du carbone les réactions (1) et (2) se feront surtout de la droite vers la gauche. Dans ces conditions, le carbure peut être oxydé plus ou moins rapidement que le métal selon le mécanisme d'oxydation.

. Si l'élément métallique du carbure est oxydé préférentiellement, l'activité du carbone à l'interface carbure/oxyde peut devenir plus grande qu'au sein du carbure. Ce gradient

...

d'activité peut produire une rétrodiffusion du carbone vers le coeur de l'échantillon. La vitesse d'oxydation ne devrait pas être très différente, dans ce cas, de la vitesse d'oxydation du métal pur (si l'on néglige le faible effet dû à l'abaissement de l'activité du métal), à condition que la cohésion entre oxyde et substrat soit aussi bonne pour le métal que pour le carbure.

- Si du carbone n'ayant pas réagi reste à l'interface oxyde/carbure, son activité peut s'accroître suffisamment au cours du temps pour déplacer les équilibres (1) et (2) vers la droite, et augmenter par conséquent la pression de CO et de CO_2; la couche d'oxyde devrait donc se rompre après un certain temps.

- Si le carbone est soluble dans l'oxyde il peut migrer à travers celui-ci et le dégagement gazeux apparaîtrait à l'interface oxyde/oxygène sans destruction du film protecteur.

III- APPLICATION A L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES CARBURES DES METAUX DE LA COLONNE IV A

Il est difficile de se servir des équations (3) et (4) du fait du manque de données expérimentales sur les activités du métal et du carbone dans le domaine d'homogénéité des phases carburées. Les enthalpies libres ΔG^o_1 et ΔG^o_2 seront calculées par différence entre les potentiels chimiques standards de l'oxyde Me Oy et de l'oxyde du carbone correspondant. Il sera admis au cours des calculs que la composition du carbure est celle de l'alliage en équilibre avec du graphite pur. L'activité du carbone dans le carbure sera donc toujours prise égale à l'unité.

Les pressions de CO et de CO_2 calculées dans cette hypothèse à partir des équations (3) et (4) sont alors des pressions maximales. Dans ces conditions, si les valeurs trouvées sont favorables, il sera à fortiori probable que le carbure puisse offrir une certaine résistance à l'oxydation.

...

L'activité du métal est donnée par le rapport P_{Me}/P^{o}_{Me} où P_{Me} est la pression de vapeur du métal au-dessus des phases Me Cx et C, c'est-à-dire la pression d'équilibre calculée à partir de:

$$< Me\ Cx > \rightleftarrows [Me] + x\ <C> \quad (5)$$

et P^{o}_{Me} la pression de vapeur du métal au-dessus du métal pur à la même température:

$$< Me > \rightleftarrows [Me] \quad (6)$$

Les valeurs de P_{Me} et P^{o}_{Me} déterminées expérimentalement permettent de calculer les enthalpies libres standards des réactions (5) et (6).

$$\Delta G^{o}_{5} = - RT \ln P_{Me}$$

$$\Delta G^{o}_{6} = - RT \ln P^{o}_{Me}$$

d'où: $$\Delta G^{o}_{5} - \Delta G^{o}_{6} = - RT \ln a_{Me} \quad (9)$$

On obtiendrait évidemment le même résultat en considérant la réaction de formation du carbure:

$$\ll Me \gg + x\ <C> \rightleftarrows <Me\ Cx>$$

puisque: $\Delta G^{o}_{f} = RT \ln a_{Me} = \Delta G^{o}_{6} - \Delta G^{o}_{5}$

On en déduit les valeurs de P_{CO} et P_{CO_2}

1°) Le carbure de titane

L'enthalpie libre de formation de TiC, donnée par KUBASCHEWSKI et EVANS[2], et l'activité du métal calculée au moyen de l'équation (9) sont tabulées en fonction de la température (table 1, colonnes 2 et 3).

...

TABLE 1

TiC : DONNEES THERMODYNAMIQUES

T K	$\Delta G_{f,TiC}$	a_{Ti}	$\Delta G_{f,CO}$	$\Delta G_{f,CO_2}$	$\Delta G_{f,TiO_2}$	P_{CO}	P_{CO_2}
1000	-41,440	$8,953\times10^{-10}$	-47,859	-94,628	-182,960	$9,995\times10^{-6}$	$1,343\times10^{-10}$
1100	-41,124	$6,561\times10^{-9}$	-49,962	-94,658	-177,675	$2,368\times10^{-4}$	$5,064\times10^{-9}$
1200	-40,808	$3,758\times10^{-8}$	-52,049	-94,681	-173,458	$2,529\times10^{-3}$	$1,234\times10^{-7}$
1300	-40,492	$1,582\times10^{-7}$	-54,126	-94,701	-169,220	$3,120\times10^{-2}$	$1,928\times10^{-6}$
1400	-40,176	$5,423\times10^{-7}$	-56,189	-94,716	-165,022	$1,069\times10^{-1}$	$2,000\times10^{-5}$
1500	-39,860	$1,517\times10^{-6}$	-58,241	-94,728	-160,915	$4,646\times10^{-1}$	$1,471\times10^{-4}$
1600	-39,544	$4,015\times10^{-6}$	-60,284	-94,739	-156,610	1,733	$8,981\times10^{-4}$
1700	-39,228	$9,177\times10^{-6}$	-62,315	-94,746	-152,422	5,424	$4,273\times10^{-3}$
1800	-38,912	$1,905\times10^{-5}$	-64,335	-94,750	-148,192	14,99	$1,728\times10^{-2}$
1900	-38,596	$3,670\times10^{-5}$	-66,349	-94,751	-144,025	36,92	$5,933\times10^{-2}$
2000	-38,280	$6,622\times10^{-5}$	-68,353	-94,752	-139,950	81,75	$2,212\times10^{-1}$

Il est clair, d'après ces résultats, que si une couche dense de rutile se forme à la surface de TiC, elle ne sera pas rompue par le dégagement de CO et de CO_2 jusqu'à 1500 K.

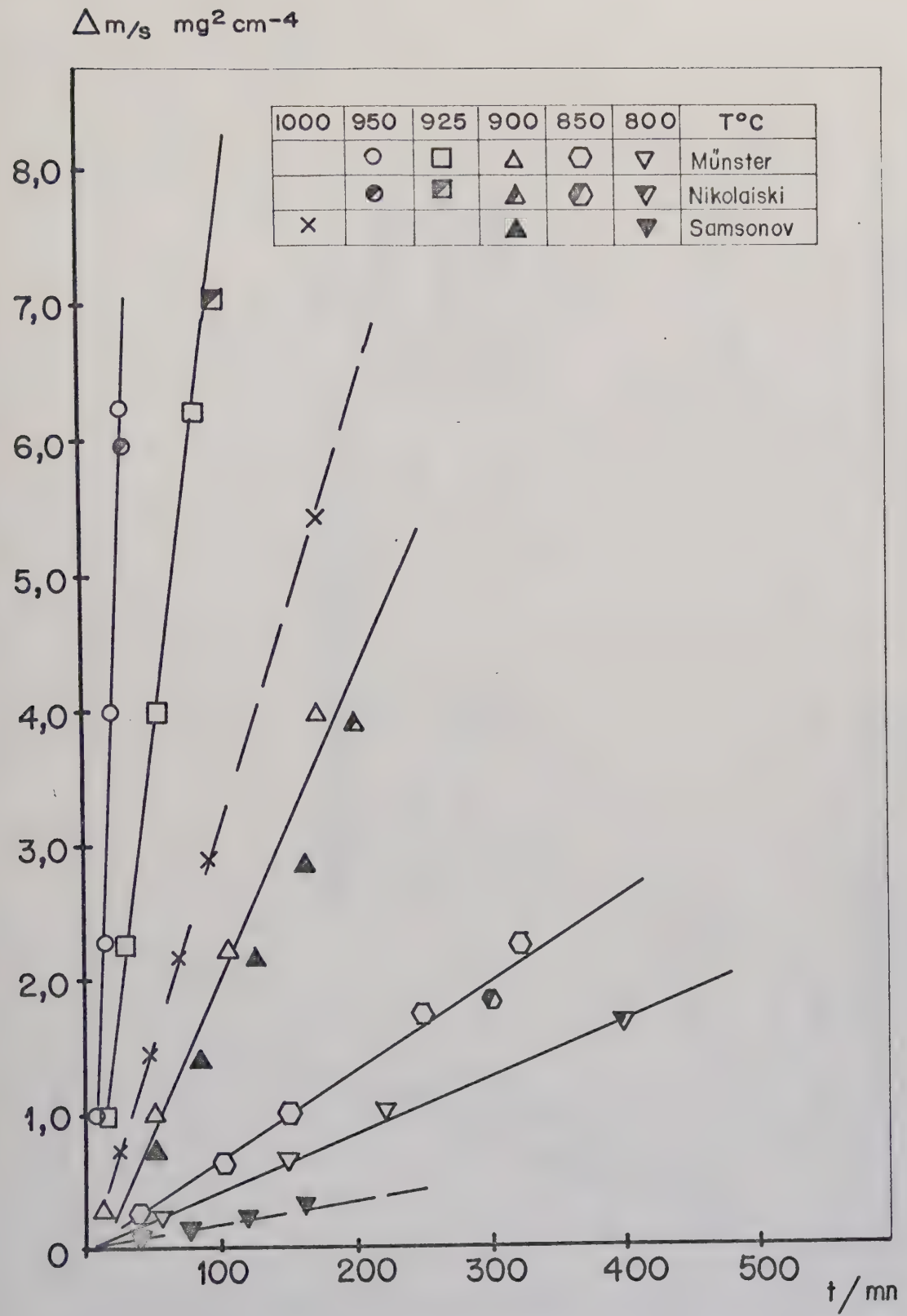
Des données expérimentales des vitesses d'oxydation ne sont connues que jusqu'à 1000°C. Il est généralement admis que l'oxydation de TiC par l'oxygène suit une loi parabolique entre 700 et 1000°C, le processus limitant étant la diffusion de l'oxygène à travers la couche de rutile. Le carbone est consommé à la même vitesse que le titane bien que la formation de CO ou de CO_2 soit thermodynamiquement défavorisée. Il a été suggéré par WEBB, NORTON et WAGNER[1] que le carbone se dissout dans l'oxyde à l'interface TiC/TiO_2, diffuse à travers le rutile et est oxydé à l'interface TiO_2/O_2. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que TiO_2 est un semi-conducteur déficitaire en oxygène et que TiC et TiO sont connus comme mutuellement solubles. Effectivement, par analyse chimique de la couche d'oxyde formée sur le carbure de titane à 1000°C dans l'oxygène pur à 760 torrs, NIKOLAISKI[3] a montré la présence d'environ 0,16% de carbone dans la couche de rutile.

Les isothermes d'oxydation obtenues dans divers laboratoires sont reportées sur les figures 1 et 2. A 800°C la vitesse d'oxydation mesurée par SAMSONOV est plus faible que celle trouvée par par NIKOLAISKI[3] et MUNSTER[5]. L'énergie d'activation de la constante de vitesse, figure 3, est de 58,6 kcal.mole^{-1}. La courbe supérieure a été tracée avec les résultats de KINNA et KNORR[6] sur l'oxydation du titane sous oxygène à 760 mmHg, la courbe intermédiaire est celle de JENKINS[7].

A la différence de la plupart des auteurs, WATT[8] trouve une cinétique linéaire entre 900 et 1000°C, de même que ENGELHE[9] entre 1000 et 1200°C.

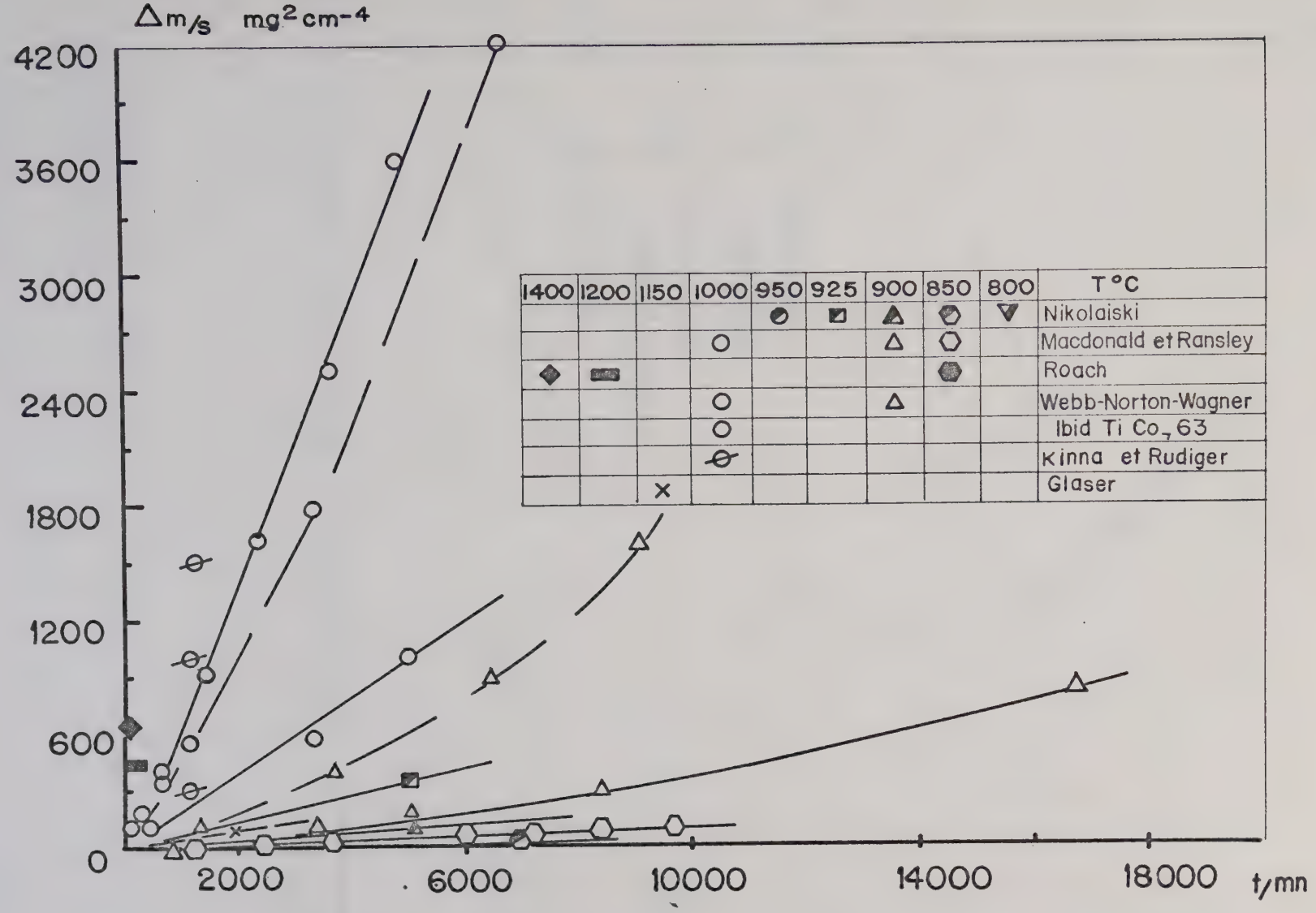
STEWART et CURTLER[10] ont étudié l'effet de la pression partielle d'oxygène. La cinétique d'oxydation est parabolique entre 600 et 850°C. En-dessous de 800°C la vitesse est

...



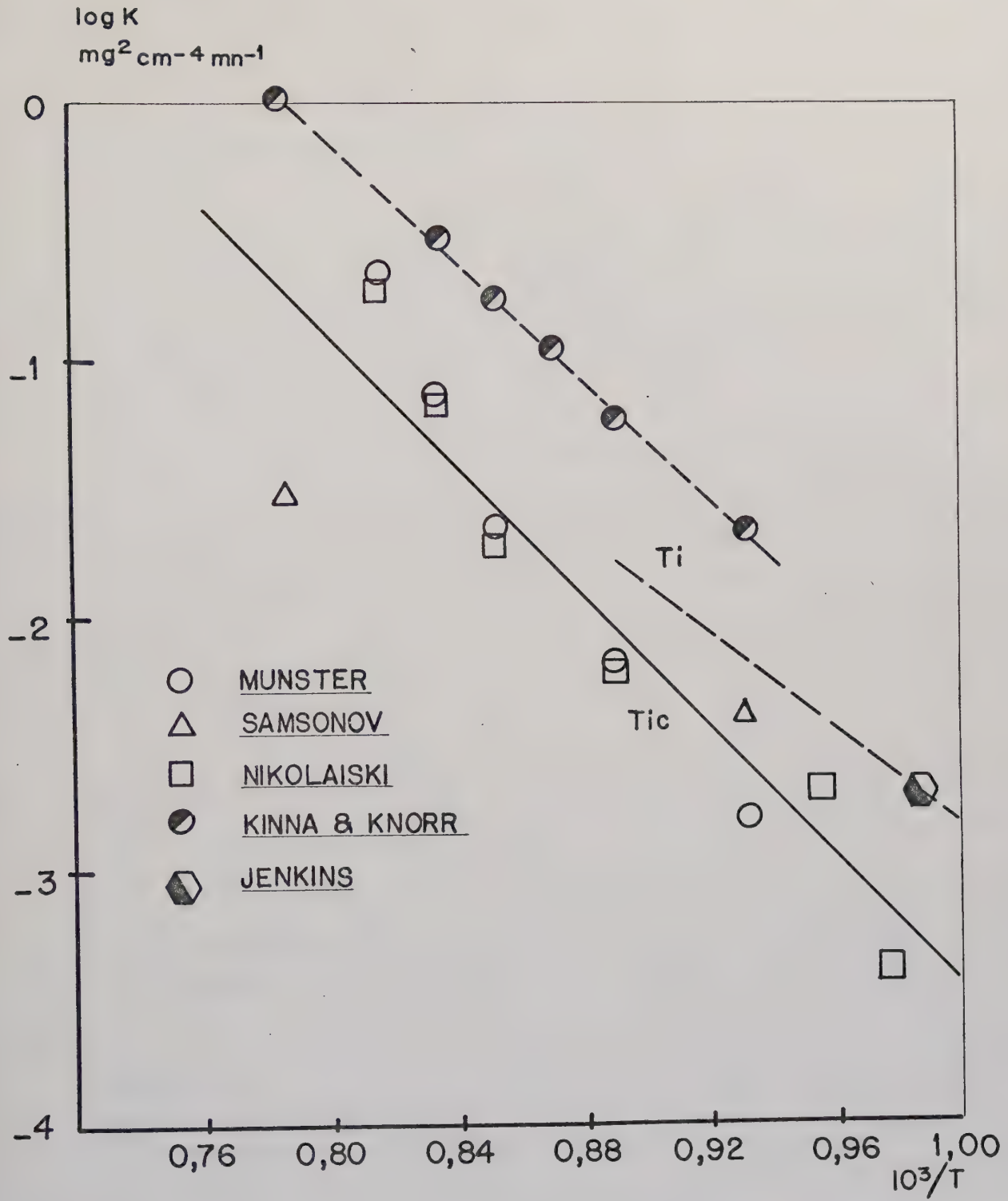
Oxydation de TiC

Fig:1



Oxydation de Ti C

Fig: 2



Oxydation de TiC

Fig:3

proportionnelle à $P_{O_2}^{1/6}$ et à $P_{O_2}^{1/4}$ en-dessus.

La variation similaire, en fonction de la température, des constantes de vitesse en régime parabolique de l'oxydation de Ti et de TiC suggère un processus limitant semblable pour l'oxydation du métal et du carbure, probablement la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde.

2°) Le carbure de zirconium

Les activités du carbone et du zirconium ont été calculées par extrapolation des mesures de pression de vapeur de COFFMAN KIEBLER et RIETHOF[11], combinée avec les résultats de STULL et SINKE[12]. L'enthalpie libre de formation de ZrO_2 a été calculée à partir des résultats de KUBASCHEWSKI et EVANS[2]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Jusqu'à 2000 K au moins, une couche de zircone formée à la surface du carbure de zirconium ne devrait pas être rompue par le dégagement de CO ou de CO_2 à l'interface carbure/oxyde.

Les résultats expérimentaux sur l'oxydation du carbure de zirconium montrent malheureusement qu'un film compact et adhérent de zircone ne se forme pas à la surface de l'alliage.

L'oxydation de poudre de carbure de zirconium a été étudiée en fonction de la pression d'oxygène et de la température dans la thèse de BARTLETT[13]. Au-dessus de 450°C le régime d'oxydation est linéaire avec une énergie d'activation de 45,7 kcal.mole^{-1}. Le principal produit d'oxydation est l'oxyde ZrO_2 cubique avec un peu d'oxyde monoclinique.

D'après le même auteur, deux processus limitant simultanés ont été observés. Le premier, une réaction à l'interface oxyde-carbure dont l'énergie d'activation est de 46 kcal.mole^{-1}, serait responsable de la majeure partie de la prise de poids. La deuxième, supposée être la diffusion de l'oxygène dans le carbure, aurait une énergie d'activation de 53 kcal.mole^{-1}.

...

TABLE 2

ZrC : DONNEES THERMODYNAMIQUES

T K	a_C	a_{Zr}	$\Delta G_{f,CO}$	$\Delta G_{f,CO_2}$	$\Delta G_{f,ZrO_2}$	P_{CO}	P_{CO_2}
1000	$8,128\times10^{-3}$	$4,207\times10^{-7}$	-47,859	-94,628	-213,530	$2,105\times10^{-10}$	$2,601\times10^{-20}$
1100	$1,021\times10^{-2}$	$1,747\times10^{-6}$	-49,962	-94,658	-209,156	$1,089\times10^{-8}$	$1,071\times10^{-17}$
1200	$1,241\times10^{-2}$	$5,970\times10^{-6}$	-52,049	-94,681	-204,808	$2,818\times10^{-7}$	$1,535\times10^{-15}$
1300	$1,462\times10^{-2}$	$1,698\times10^{-5}$	-54,126	-94,701	-200,483	$4,365\times10^{-6}$	$1,007\times10^{-13}$
1400	$1,674\times10^{-2}$	$4,140\times10^{-5}$	-56,189	-94,716	-196,179	$4,529\times10^{-5}$	$3,622\times10^{-12}$
1500	$1,905\times10^{-2}$	$8,995\times10^{-5}$	-58,241	-94,728	-191,896	$3,420\times10^{-4}$	$7,980\times10^{-11}$
1600	$2,118\times10^{-2}$	$1,774\times10^{-4}$	-60,284	-94,739	-187,631	$1,990\times10^{-3}$	$1,189\times10^{-9}$
1700	$2,344\times10^{-2}$	$3,228\times10^{-4}$	-62,315	-94,746	-183,385	$9,375\times10^{-3}$	$1,279\times10^{-8}$
1800	$2,558\times10^{-2}$	$5,520\times10^{-4}$	-64,335	-94,750	-179,153	$3,775\times10^{-2}$	$1,047\times10^{-7}$
1900	$2,782\times10^{-2}$	$8,974\times10^{-4}$	-66,349	-94,751	-174,680	$1,292\times10^{-1}$	$7,447\times10^{-7}$
2000	$2,992\times10^{-2}$	$1,383\times10^{-3}$	-68,353	-94,752	-170,737	$3,732\times10^{-1}$	$3,664\times10^{-6}$

Cette dernière, la diffusion d'oxygène atomique dans le carbure, s'effectuerait par substitution au carbone. Elle conduit à la formation d'un oxycarbure Zr Cx Oy. Le carbure de zirconium est en effet un bon "getter" d'oxygène: jusqu'à 60% des sites carbone peuvent être occupés par de l'oxygène sans modification de structure.

Ces faits montrent que le carbone ne joue pas un rôle direct dans la réaction d'interface. Le zirconium est oxydé, libérant le carbone qui se consomme à sa propre vitesse. La présence d'un résidu de carbone après complète oxydation du zirconium dans le carbure est une preuve en faveur de ce modèle.

D'après KURIAKOSE et MARGRAVE[14], le carbure de zirconium éclate immédiatement au contact d'oxygène à 1000°C. Les échantillons commencent à se craqueler à 700°C et à éclater en plusieurs morceaux vers 850°C. La cinétique de réaction est linéaire entre ces deux températures.

BERKOWITZ-MATTUCK[15] a étudié l'oxydation du carbure de zirconium à des températures allant de 1126 à 2200 K, sous des pressions d'oxygène de 2 à 26 torrs. Après réaction, on peut voir à la surface de l'échantillon une couche d'oxyde ZrO_2 monoclinique blanc non adhérent. Le rapport entre la masse de zirconium consommé et la masse de carbone brûlé est sensiblement constant. Il semble donc que l'oxydation du carbure soit non préférentielle, c'est-à-dire que pour chaque atome de zirconium oxydé un seul atome de carbone est brûlé.

L'oxydation du zirconium est décrite soit par une loi cubique entre 575 et 950°C (P_{O_2}=760 torrs), soit plutôt par une loi puissance, tandis que l'oxydation du carbure suit une loi linéaire dans les mêmes conditions. Le produit d'oxydation du métal est de l'oxyde Zr O_2 monoclinique, alors que sur le carbure il se forme un oxyde cubique.

...

3°) Le carbure de hafnium

La similitude générale entre le hafnium et le zirconium laisse penser que celle-ci s'étend à la tenue de leurs carbures respectifs en atmosphère oxygénée à haute température.

Les données thermodynamiques, estimées par THOMAS et HAYES[16], sont consignées table 3. Comme pour le carbure de zirconium, une couche d'oxyde HfO_2 serait thermodynamiquement stable sur le carbure de hafnium bien au-dessus de 1000 K. Vers 2000 K, sous quelques centaines de torrs, la pression de CO engendrée à l'interface HfC/HfO_2 serait suffisante pour rompre la couche d'oxyde.

Les données expérimentales sur l'oxydation du carbure de hafnium sont extrêmement rares. Un seul début d'étude a été mené par BERKOWITZ-MATTUCK[15] à 2350 K sous une pression partielle d'oxygène de 4,2 mm Hg dilué dans de l'hélium. L'oxydation débute par une étape parabolique, puis pour de longues durées devient linéaire.

L'oxydation du hafnium métallique suit une loi puissance

$$\Delta m^{2,3} = kt$$

...

TABLE 3

HFC : DONNEES THERMODYNAMIQUES

T K	$\Delta G^{\circ}_{f,HFC}$	a_{HF}	$\Delta G^{\circ}_{f\ CO}$	$\Delta G^{\circ}_{f,CO_2}$	$\Delta G^{\circ}_{f,HFO_2}$	P_{CO}	P_{CO_2}
1000	-43,400	$3,342\times10^{-10}$	-47,859	-94,628	-221,700	$9,660\times10^{-10}$	$5,382\times10^{-19}$
1100	-43,300	$2,543\times10^{-9}$	-49,962	-94,658	-217,500	$4,250\times10^{-8}$	$1,628\times10^{-16}$
1200	-43,100	$1,438\times10^{-8}$	-52,049	-94,681	-213,400	$9,490\times10^{-7}$	$1,743\times10^{-14}$
1300	-43,000	$5,998\times10^{-8}$	-54,126	-94,701	-209,200	$1,360\times10^{-5}$	$9,804\times10^{-13}$
1400	-42,800	$2,113\times10^{-7}$	-56,189	-94,716	-205,200	$1,257\times10^{-4}$	$2,781\times10^{-11}$
1500	-42,600	$6,296\times10^{-7}$	-58,241	-94,728	-201,100	$8,748\times10^{-4}$	$5,214\times10^{-10}$
1600	-42,500	$1,586\times10^{-6}$	-60,284	-94,739	-197,100	$4,764\times10^{-3}$	$6,781\times10^{-9}$
1700	-42,300	$3,691\times10^{-6}$	-62,315	-94,746	-193,100	$2,087\times10^{-2}$	$6,320\times10^{-8}$
1800	-42,100	$7,822\times10^{-6}$	-64,337	-94,750	-189,100	$1,292\times10^{-2}$	$4,593\times10^{-7}$
1900	-42,000	$1,491\times10^{-5}$	-66,349	-94,751	-185,100	$2,525\times10^{-1}$	$3,147\times10^{-6}$
2000	-41,800	$2,733\times10^{-5}$	-68,353	-94,752	-181,200	$7,117\times10^{-1}$	$1,336\times10^{-5}$

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES DEFAUTS DE RESEAU DES OXYDES FORMES

I- INTRODUCTION

Afin d'essayer d'interpréter les résultats de la cinétique d'oxydation, il serait très intéressant de connaître les défauts de structure des produits formés.

Dans ce but, ont été étudiées la conductivité électrique de ces oxydes en fonction de la température et de la pression, ainsi que les courbes thermogravimétriques d'écart à la stoechiométrie.

II- THEORIE DES DEFAUTS DE RESEAU

Cette théorie cherche à lier la conductivité électrique de l'oxyde à la concentration en défauts de réseau. Cette conductivité est le produit de la charge, de la concentration et de la mobilité des défauts. A température constante, la mobilité est indépendante de la concentration, de sorte que conductivité et concentration sont proportionnelles.

Nous nous bornerons à l'étude des concentrations dans deux cas:

a) près de la stoechiométrie où prédomine l'effet du désordre thermique;

b) loin de la stoechiométrie où prédominent les défauts dus à des réactions d'oxydo-réduction.

A- Semi conducteur n

1°) Des électrons peuvent être libérés par formation et ionisation de lacunes d'oxygène selon la réaction:

$$\frac{1}{2}\,O_2 + <>^{m+}_{m-} + me^- \rightleftarrows <O^{m-}>^{o}_{m-}$$

où $<>^{m+}_{m-}$ représente une lacune d'oxygène de degré d'oxydation

...

compris entre 0 et 2, $<O^{m-}>^{o}_{m-}$ un oxygène normal du réseau (normalement m=2).

a) Pour des compositions proches de la stoechiométrie $\left[< >^{m+}_{m-}\right]$ est sensiblement constante puisque la production de lacunes est due surtout au désordre de SCHOTTKY.

De la loi d'action de masse on déduit alors:

$$\left[e^-\right] = k.\ P_{O_2}^{-1/2m}$$

b) Pour des compositions éloignées de la stoechiométrie la concentration en lacunes est surtout due à l'équilibre d'oxydo-réduction avec l'oxygène gazeux. Dans ces conditions, le milieu étant neutre, nous avons la relation suivante:

$$\left[< >^{m+}_{m-}\right] = \frac{1}{m}\left[e^-\right]$$

d'où: $\left[e^-\right] = k.P_{O_2}^{-1/2(m+1)}$

2°) La production d'électrons peut aussi être imputée à l'existence de cations interstitiels (X^{n+}) de degré d'oxydation compris entre 1 et 4, selon la réaction:

$$O_2 + (X^{n+}) + ne^- \rightleftarrows XO_2$$

a) Pour des compositions proches de la stoechiométrie $\left[(X^{n+})\right]$ est sensiblement constante. On en déduit:

$$\left[e^-\right] = k.P_{O_2}^{-1/n}$$

b) Pour des compositions éloignées de la stoechiométrie

...

$$\left[(X^{n+})\right] = \frac{1}{n}\left[e^{-}\right]$$

$$\left[e^{-}\right] = k.P_{O_2}^{-1/(n+1)}$$

B- Semi-conducteur p

1°) La formation de trous positifs peut être due à la production et à l'ionisation de lacunes métalliques, $<>^{p-}_{p+}$, selon la réaction:

$$O_2 \rightleftarrows 2\ <O^{m-}>\ {}^{o}_{m-} + <>^{p-}_{p+} + ph^{+}$$

avec p le degré d'oxydation du métal compris entre 0 et 4.

a) Pour des compositions proches de la stoechiométrie:

$$\left[<>^{p-}_{p+}\right] = \text{constante}$$

$$\left[h^{+}\right] = k.P_{O_2}^{1/p}$$

b) Pour des compositions éloignées de la stoechiométrie:

$$\left[<>^{p-}_{p+}\right] = \frac{1}{p}\left[h^{+}\right]$$

$$\left[h^{+}\right] = k.P_{O_2}^{1/(p+1)}$$

2°) La formation de trous positifs peut aussi être due à l'oxygène interstitiel, (O^{-q}), selon la réaction:

$$1/2\ O_2 \rightleftarrows (O^{-q}) + qh^{+}$$

avec q compris entre 0 et 2.

...

a) Proche de la stoechiométrie, on a:

$$\left[h^{+}\right] = k.P_{O_2}^{1/2q}$$

b) Loin de la stoechiométrie, on a:

$$\left[h^{+}\right] = k.P_{O_2}^{1/2(q+1)}$$

En résumé, nous pouvons consigner, dans le tableau suivant, l'exposant x de la loi $\sigma = k.p^{x}$ en fonction de la nature des défauts de réseau.

Défauts	x loin de la stoechiométrie	x proche de la stoechiométrie
$< >_{m^-}^{m^+}$	-1/4 (m=1) -1/6 (m=2)	-1/2 (m=1) -1/4 (m=2)
(X^{n+})	-1/2 (n=1) -1/3 (n=2) -1/4 (n=3) -1/5 (n=4)	- 1 (n=1) -1/2 (n=2) -1/3 (n=3) -1/4 (n=4)
$< >_{p^+}^{p^-}$	1/2 (p=1) 1/3 (p=2) 1/4 (p=3) 1/5 (p=4)	1 (p=1) 1/2 (p=2) 1/3 (p=3) 1/4 (p=4)
(O^{q-})	1/4 (q=1) 1/6 (q=2)	1/2 (q=1) 1/4 (q=2)

III- L'OXYDE DE TITANE

YAHIA[17] a étudié la conductivité électrique du rutile. Pour des pressions supérieures à 10 torrs, il semble que les défauts de réseau soient des lacunes anioniques, alors qu'à des pressions plus basses les ions métalliques interstitiels seraient majoritaires.

...

En effet, entre 1300 et 1500 K, le rutile présente une conductivité en $P_{O_2}^{-1/5}$ en-dessous de 10 torrs et en $P_{O_2}^{-1/6}$ en-dessus.

Les résultats de GREENER[18] ne concordent pas avec ceux relatés ci-dessus. GREENER a étudié la conductivité électrique du rutile monocristallin et du rutile fritté entre 600 et 1400°C en fonction de la pression partielle d'oxygène ($0,005<P_{O_2}<1$ atm.). Au-dessus de 1200°C, la conductivité du rutile dépend linéairement de $P_{O_2}^{-1/4}$, mais en-dessous de 900°C elle devient indépendante de P_{O_2} et dépend exponentiellement de 1/T.

Entre 900 et 1200°C, la conductivité est constante à haute pression et dépend linéairement de $P_{O_2}^{-1/4}$ à basse pression. Plus la température est élevée, plus la pression d'oxygène où la conduction par défaut de réseau disparaît, est forte.

Les travaux de KOFSTAD[19] sur l'étude thermogravimétrique des défauts de réseau du rutile, donnent, entre 977° et 1227°C des lois linéaires en $P_{O_2}^{-1/6}$. Ces lois sont d'autant mieux vérifiées que la température est plus élevée et que la pression est plus faible.

IV- L'OXYDE DE ZIRCONIUM

VEST[20] a montré par des mesures de conductivité le caractère amphotère des propriétés semi-conductrices de la zircone à 1000°C, la transition semi-conducteur n/semi-conducteur p se faisant vers 10^{-16} atm. A basse pression, la conductivité dépend linéairement de $P_{O_2}^{-1/6}$, alors qu'à haute pression elle dépend linéairement de $P_{O_2}^{1/5}$. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par une étude thermogravimétrique.

RUDOLPH[21] trouve entre 900 et 1000°C une conductivité électrique linéaire en $P_{O_2}^{1/5}$ entre 760 et 0,1 torr.

...

V- L'OXYDE DE HAFNIUM

Toutes les études de défaut de réseau ont été effectuées à haute température. STETSON[22] trouve une conductivité totale indépendante de la pression d'oxygène et en conclut qu'elle est de nature ionique.

DEPORTES[23] trouve une conductivité électrique linéaire en $P_{O_2}^{1/5}$. Cet auteur admet l'existence de defauts de SCHOTTKY (lacunes anioniques et cationiques totalement ionisées).

...

METHODE EXPERIMENTALE

I- ECHANTILLONS

Pour des raisons pratiques, il est préférable de travailler avec des échantillons massifs.

Les trois carbures considérés dans cette étude ayant des points de fusion très élevés (supérieurs à 3000 K), il nous a été impossible d'obtenir des échantillons cristallins préparés par fusion.

Ceux qui nous ont été fournis par la Société Ugine-Carbone ont été élaborés par compression à chaud de poudre de carbure dans un support en graphite. Ils se présentent sous forme de petits cylindres de 15 mm de diamètre sur 15 mm de haut.

Par électroérosion nous découpons ces cylindres en rondelles de 2 mm d'épaisseur dans lesquelles nous usinons deux parallélipipèdes de 8x4x2 mm environ, les dimensions étant déterminées au 1/100 mm.

Les caractéristiques physiques des échantillons sont respectivement:

- Pour le carbure de titane:

  densité: 4,89 densité relative: 99,4%

- Pour le carbure de zirconium:

  densité: 6,50 densité relative: 97,6%

- Pour le carbure de hafnium:

  densité: 11,77 densité relative: 96%

Dans le dernier cas le fabricant a été obligé d'activer le frittage par addition à la poudre de carbure de 0,5% en poids de platine. Ce platine disparaît en grande partie au

...

cours de la densification et nous ne pensons pas qu'il puisse influer sur les résultats cinétiques que nous obtenons.

L'analyse des poudres de ces carbures a donné pour résultats:

a) Pour le carbure de titane:

carbone combiné	19,02%
carbone libre	0,33%
oxygène	0,255%
azote	0,19%
hydrogène	0,013%

La formule chimique de ce carbure correspondant à l'analyse est: $TiC_{0,95}$. Ce produit a une structure cristallographique à maille cubique B1 de paramètre 4,3252 Å.

b) Pour le carbure de zirconium:

carbone combiné	11,1%
hafnium	<0,01%
oxygène	0,173%
azote	0,342%
hydrogène	0,004%

Ces résultats conduisent à représenter ce carbure par la formule $ZrC_{0,96}$. La structure cristallographique est identique à celle du carbure de titane, le paramètre valant dans ce cas 4,6944 Å.

c) Pour le carbure de hafnium:

carbone combiné	6,36%
carbone libre	0,43%
fer	0,01%
silicium	0,027%

...

titane 1,67%
zirconium 2,4%
azote 0,007%
oxygène 0,034%
hydrogène 0,0016%

La formule représentant ce carbure est donc $HfC_{0,95}$. Sa structure cristallographique est la même que celle du carbure précédent.

II- APPAREILLAGE

L'étude a été faite par thermogravimétrie en utilisant une balance Ugine-Eyraud. Compte tenu des dimensions des échantillons (8x4x2 mm environ, ce qui correspond à 5×10^{-3} mole de carbure) et du volume de la balance (de l'ordre de 20 litres), nous pourrons effectuer les manipulations en appareil fermé sans que la pression de gaz oxydant varie sensiblement.

Afin d'éviter toute accumulation de gaz, nous avons réalisé un circuit en forme de boucle (fig.4). La circulation du gaz est assurée par l'effet de thermosiphon entre le four et les parties froides de l'appareil.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe Baudoin à palettes associée avec une pompe secondaire à diffusion, ce qui permet d'atteindre dans l'enceinte un vide de quelques microtorrs, vide mesuré à l'aide d'une jauge triode Leboeuf.

La pression de gaz à l'intérieur de l'enceinte est mesurée au demi torr près à l'aide d'un manomètre à mercure.

Le fléau d'une portée de 100 g est maintenu toujours en équilibre grâce à une contre réaction électromagnétique. Cette réaction est proportionnelle à la variation de masse de l'échantillon, nous la suivons au cours du temps grâce à un enregistreur Sefram.

L'appareil est équipé d'un four Adamel permettant de travailler jusqu'à 1250°C.

...

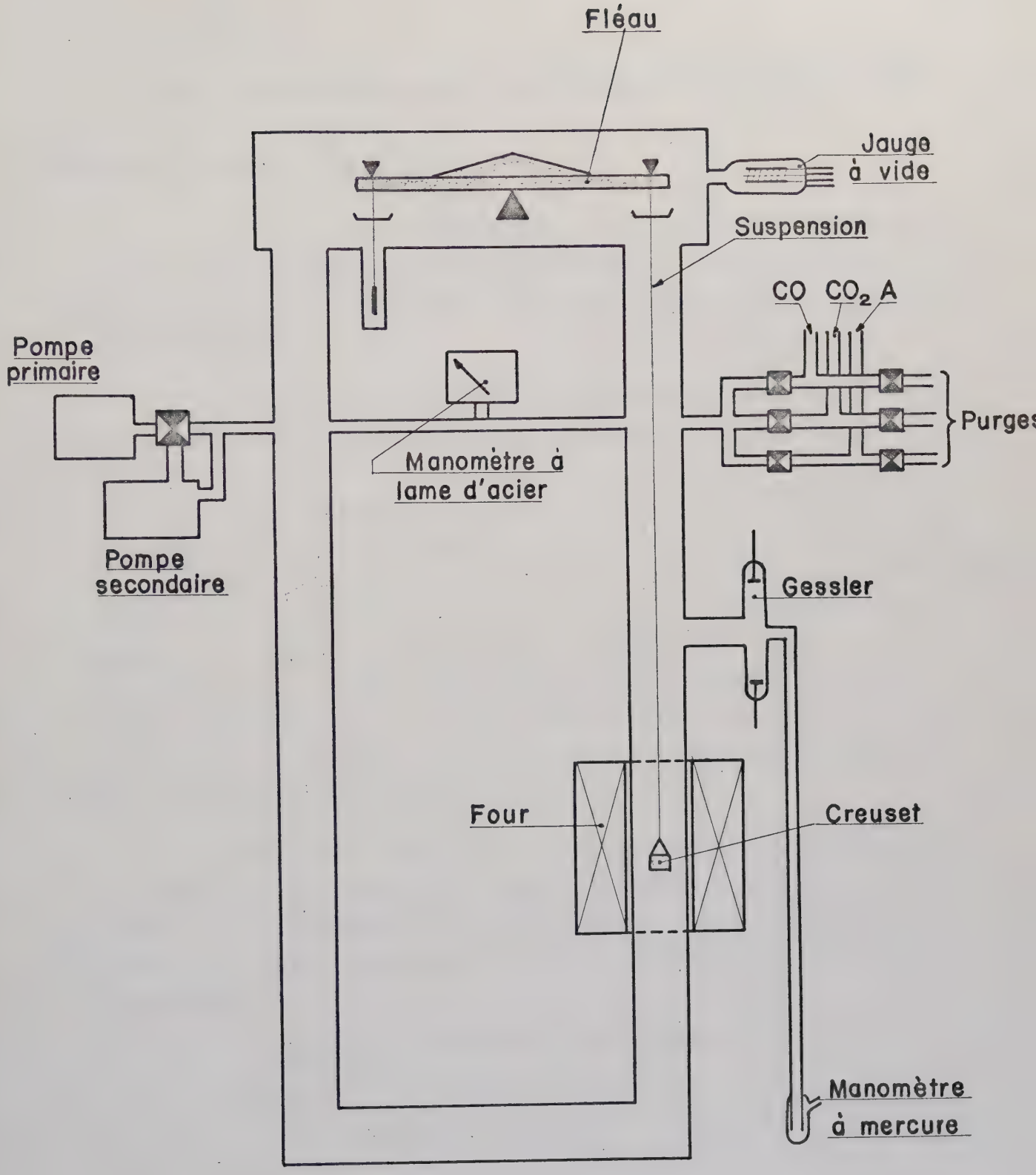


Schéma de l'installation

Fig:4

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE TITANE

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

Pour l'étude envisagée, il convient évidemment de se placer dans des conditions de pression et de température telles que la vitesse du phénomène soit suffisamment élevée pour être enregistrable.

Dans le cas du carbure de titane, cette condition fixe à 1000°C environ la limite inférieure de température.

Par ailleurs, il serait intéressant d'utiliser une atmosphère gazeuse de composition correspondant à l'équilibre de BOUDOUARD pour éviter la combustion du carbone éventuellement libéré par la réaction primaire. Mais aux températures où le carbure de titane est suffisamment réactif la teneur en CO_2 correspondante serait très faible (de l'ordre de quelques torrs, voir figure 5) et ne permettrait pas une étude de l'influence de la pression non plus que la comparaison avec les résultats relatifs aux autres carbures.

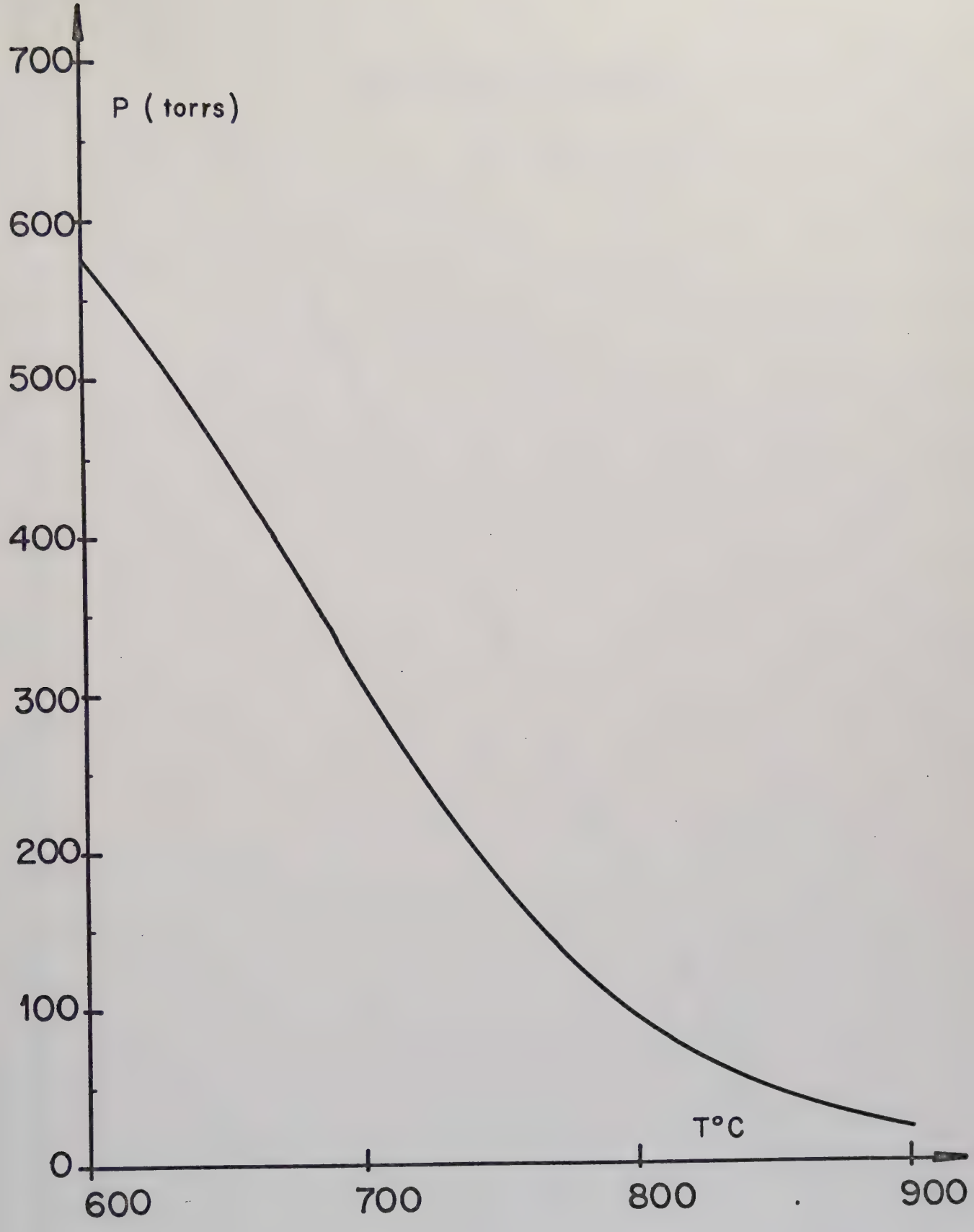
Dans ces conditions, nous avons fixé arbitrairement à 5-60 torrs le domaine de pression exploré. Une telle atmosphère n'est évidemment pas inerte vis-à-vis du carbone et il faudra en tenir compte dans l'interprétation des phénomènes observés.

Le domaine expérimental sera donc:

$1020° \leqslant t \leqslant 1160°C$

$5 \leqslant p \leqslant 60$ torrs

...



EQUILIBRE DE BOUDOUARD

Préssion partielle de CO_2 sous préssion totale de 1atm.

Fig:5

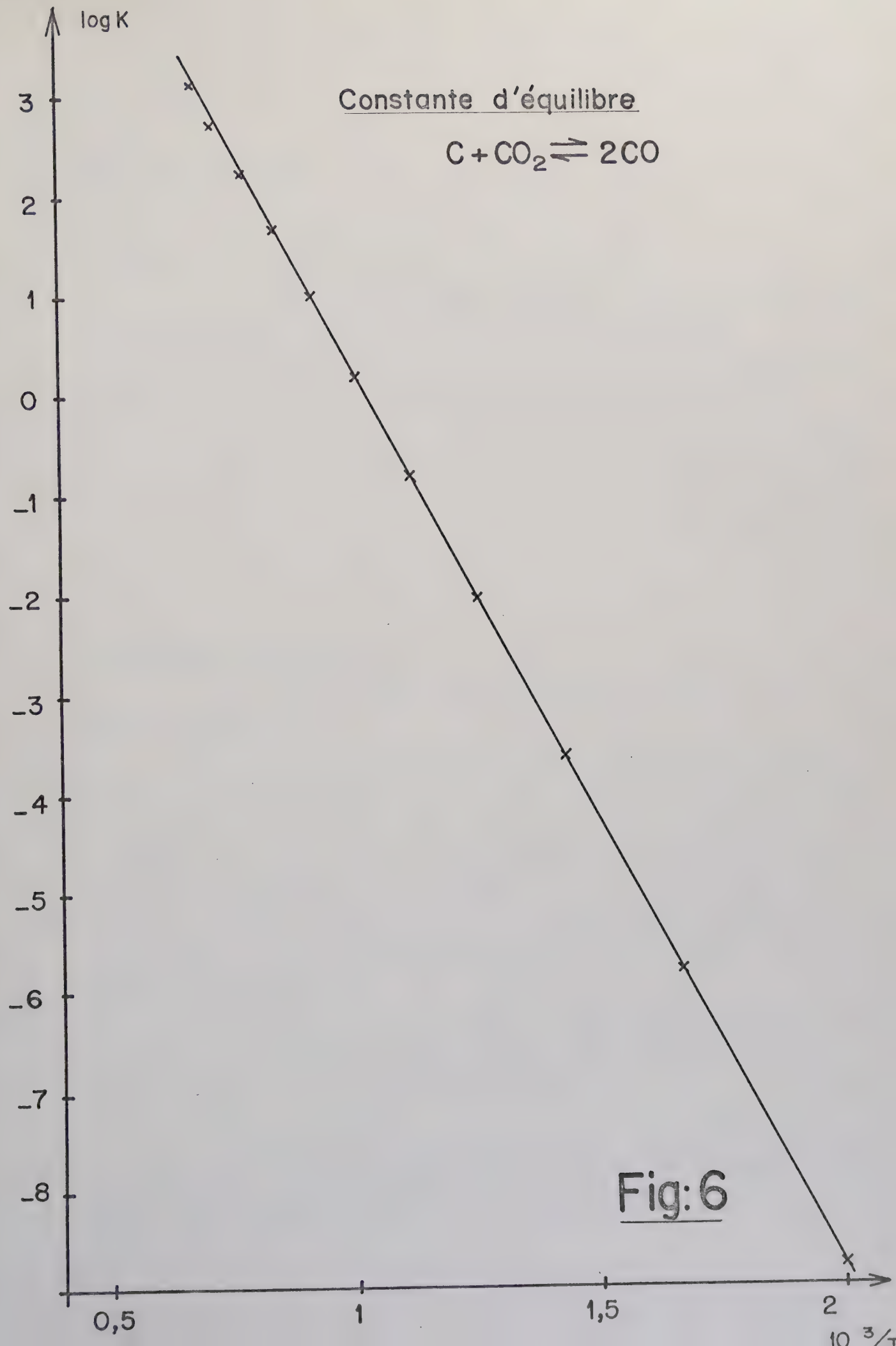

log K
Constante d'équilibre
C + CO2 ⇌ 2CO
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
0,5
1
1,5
2
10 3/T

Fig: 6

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Suspension de l'échantillon

Des travaux antérieurs (PELLOUX[24]), ont montré l'importance que peut avoir la diffusion en phase gazeuse.

La meilleure façon d'opérer est donc de suspendre cet échantillon dans un petit panier en fil de platine (fig.7).

Ainsi le gaz peut arriver librement jusqu'à la surface de l'échantillon et le monoxyde de carbone libéré peut facilement se diluer dans l'atmosphère oxydante, ce qui permet d'affirmer que la diffusion en phase gazeuse ne limitera certainement pas la vitesse de la réaction.

B- Résultats expérimentaux

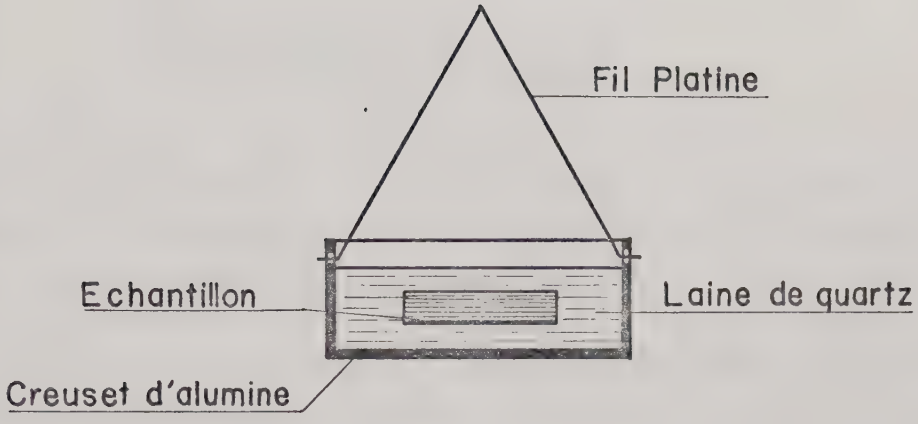
Les courbes de la figure 8 résument les résultats cinétiques obtenus.

Pendant les premières heures, le régime est pratiquement linéaire, avec peut-être une légère concavité. Au bout d'un temps variable, 10 à 25 heures, on observe souvent, et notamment aux plus basses températures, une irrégularité de la courbe correspondant à une augmentation de vitesse, puis le régime redevient linéaire avec une tendance au ralentissement en fin de réaction due essentiellement à la diminution de la surface du carbure.

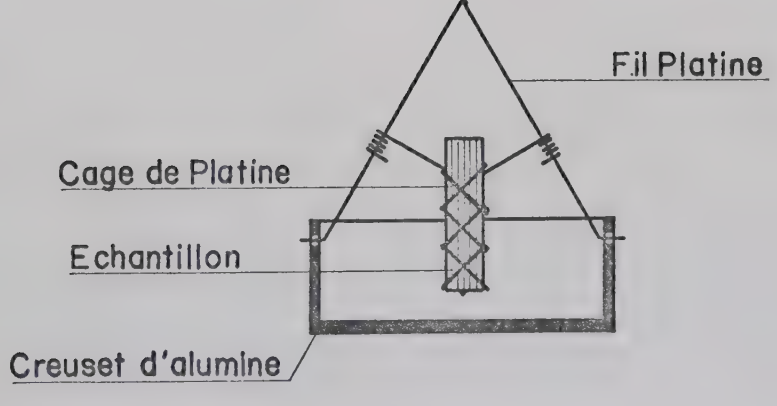
Le premier régime linéaire suit la loi d'ARRHENIUS en fonction de la température avec une énergie d'activation de 28 kcal.mole^{-1} (fig.9).

Le deuxième régime linéaire suit également la loi d'ARRHENIUS avec une énergie d'activation de 19,5 kcal.mole^{-1} dans l'intervalle de température: 1000-1160°C.

...



Suspension de l'échantillon
(ZrC)



Suspension de l'échantillon
(Ti C et Hf C)

Fig:7

Le produit formé est du dioxyde de titane TiO_2 quadratique (du rutile) sur toute l'épaisseur de la couche. Celle-ci comporte cependant deux parties. Une partie externe se présente sous la forme de dendrites d'oxyde translucide très dures et très acérées sans orientation préférentielle et qui se détachent du reste de l'oxyde sans trop de difficulté. Une analyse de cette partie externe a montré qu'elle est totalement exempte de carbone. La majeure partie de l'oxyde (partie interne) est adhérente au carbure mais présente un aspect feuilleté.

Le carbone ne restant pas inactif lors de la réaction d'oxydation du carbure de titane par le dioxyde de carbone, l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse réactionnelle ne nous permet pas de proposer un mécanisme de réaction.

Néanmoins, nous avons exprimé cette influence dans le domaine 5 à 60 torrs et pour une température de 1057°C, par une relation empirique de la forme:

$$v = a + b\, p^x$$

Les calculs mènent aux résultats suivants (fig.12):

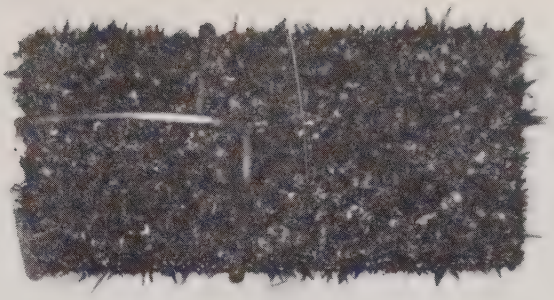
$a = - 0,047$

$b = 0,095$

$x = 0,508$

si nous exprimons la vitesse de la réaction en $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ et la pression de dioxyde de carbone en torrs.

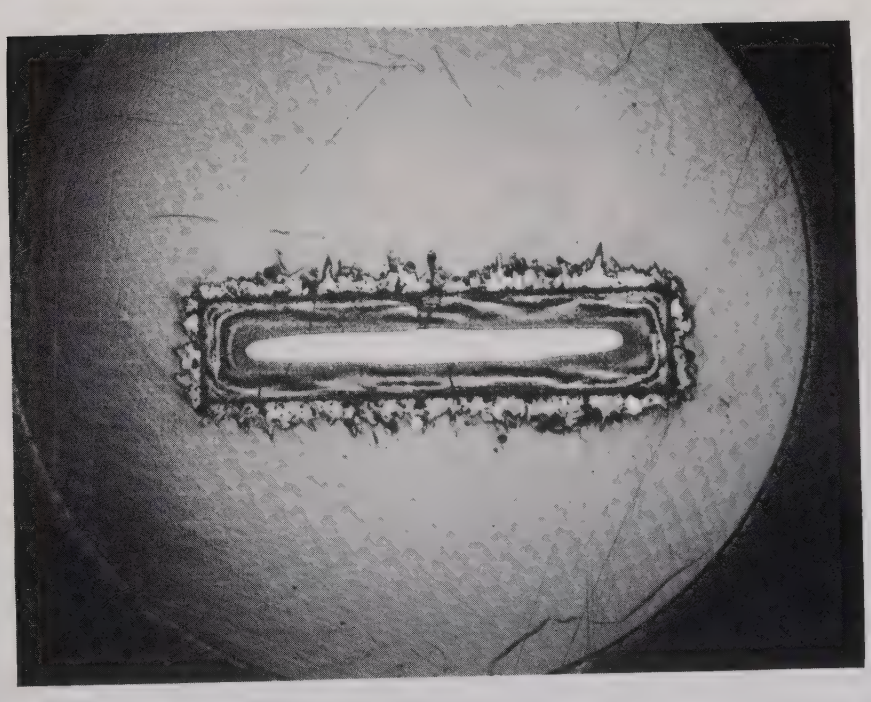
...



Gx7

TiC

Aspect extérieur des produits d'oxydation



Gx7

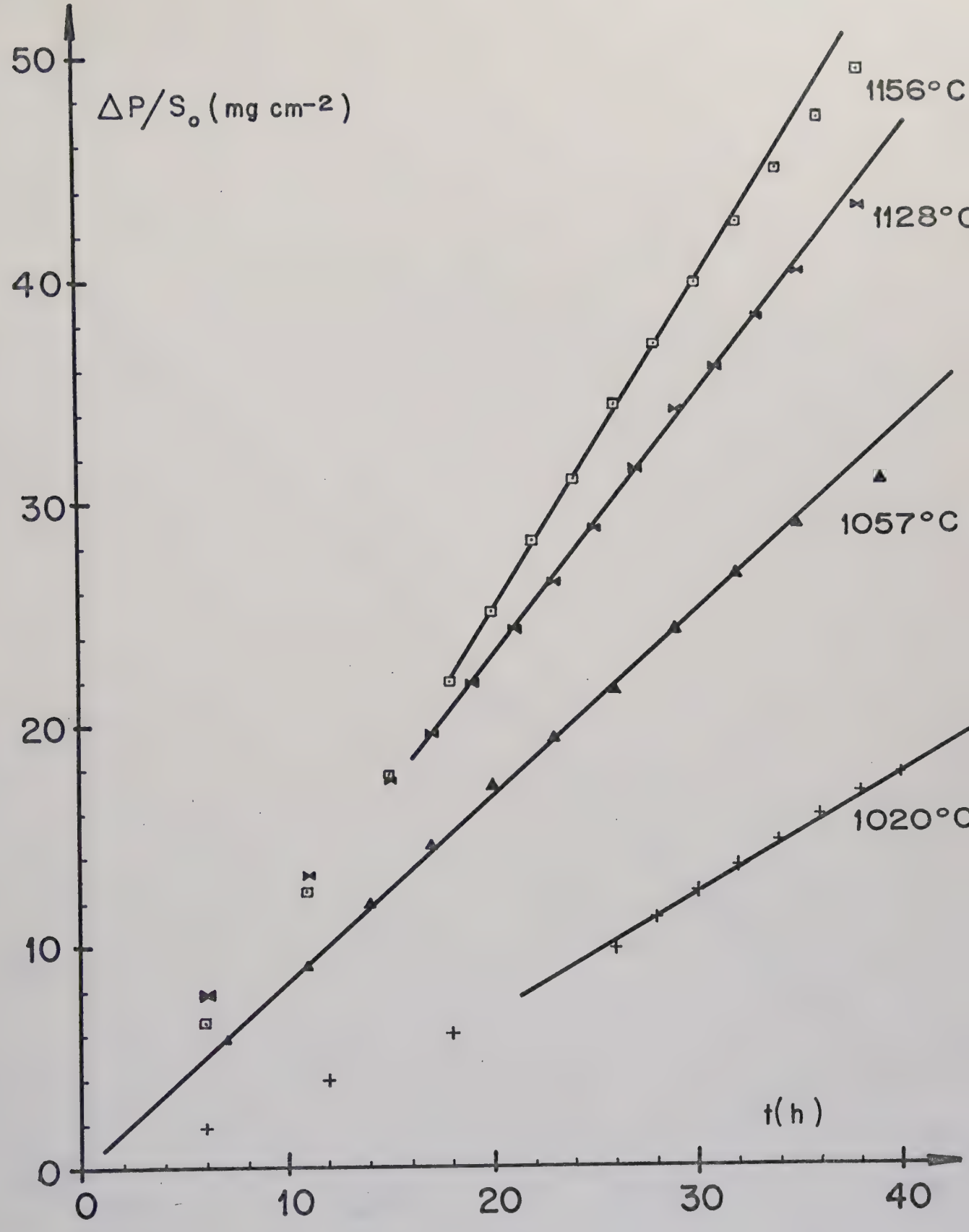
TiC

Coupe de l'échantillon ci-dessus

G x 34

TiC

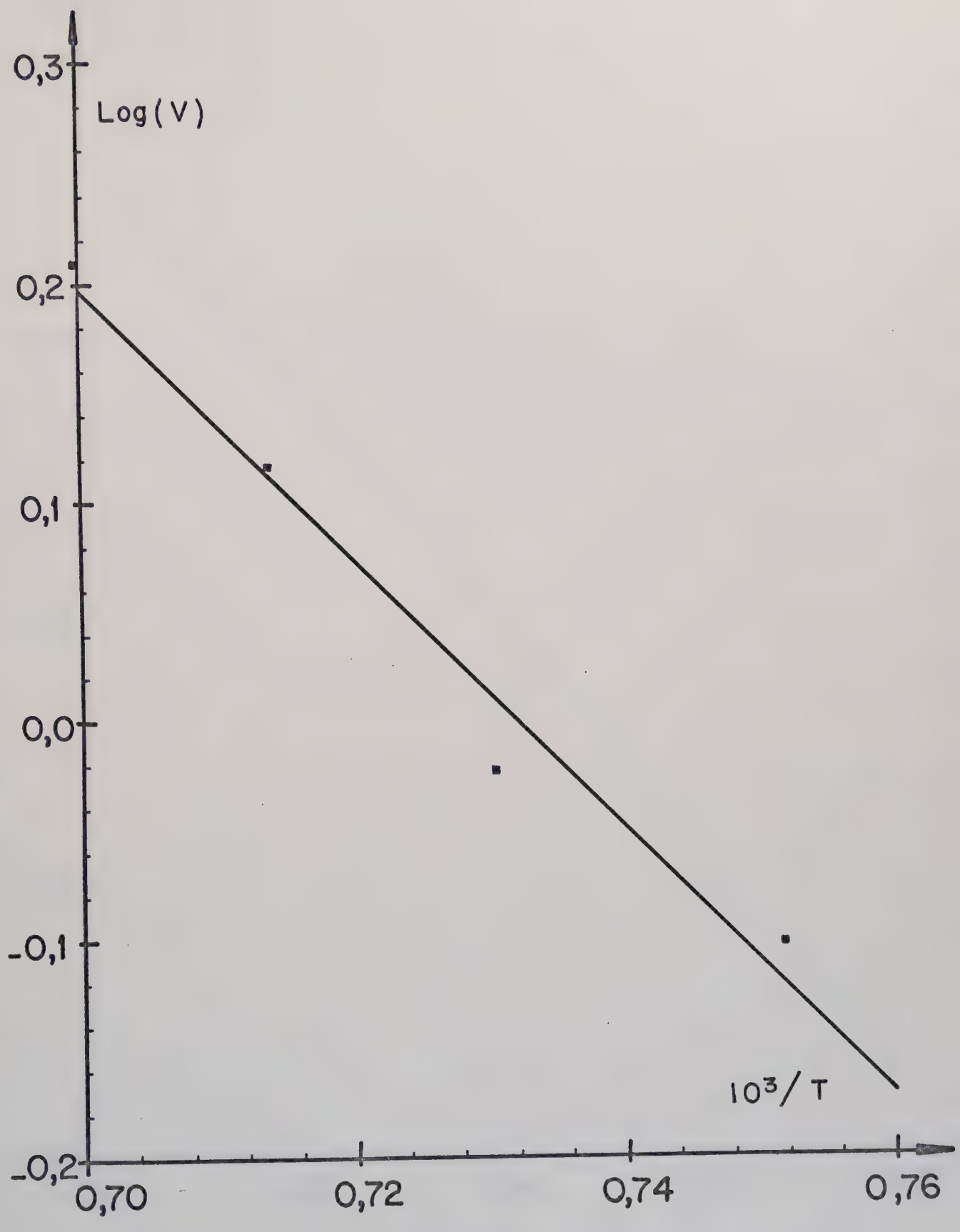
Structure des produits d'oxydation



OXYDATION DE TIC PAR CO_2 SOUS 60 TORRS

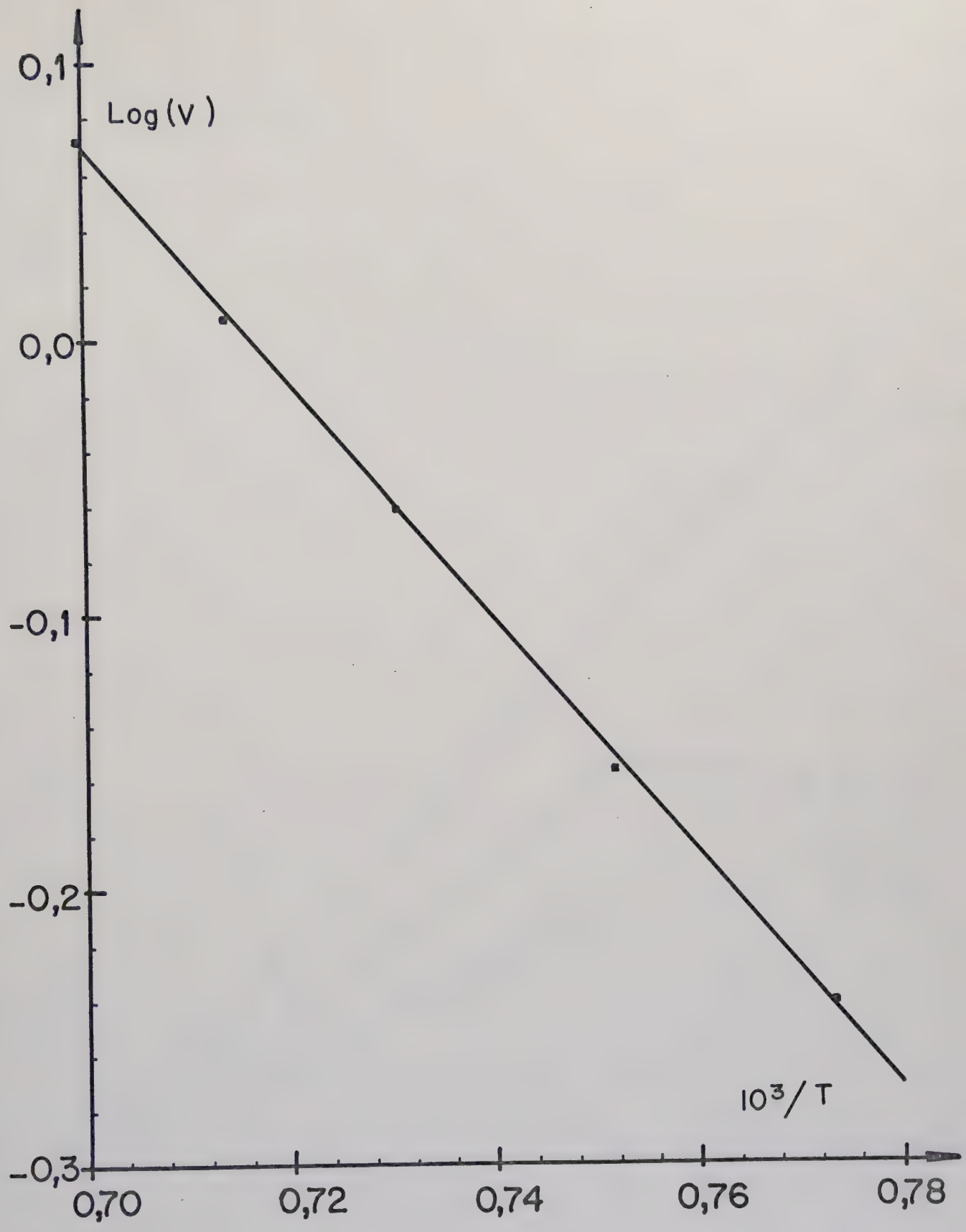
Influence de la température

Fig:8



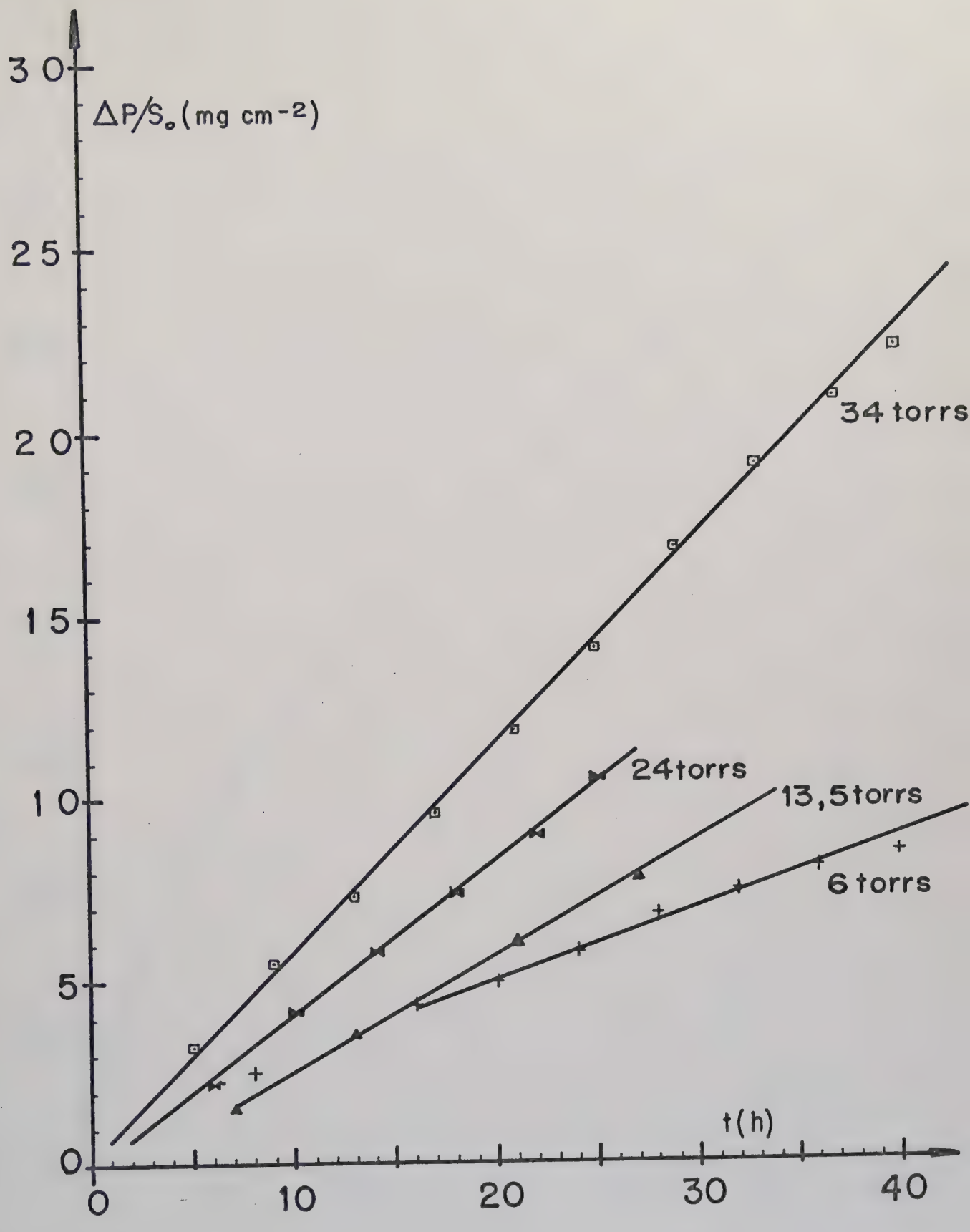
OXYDATION DE TiC 1er REGIME LINEAIRE

Fig:9



OXYDATION DE TiC PAR CO_2 SOUS 60 TORRS

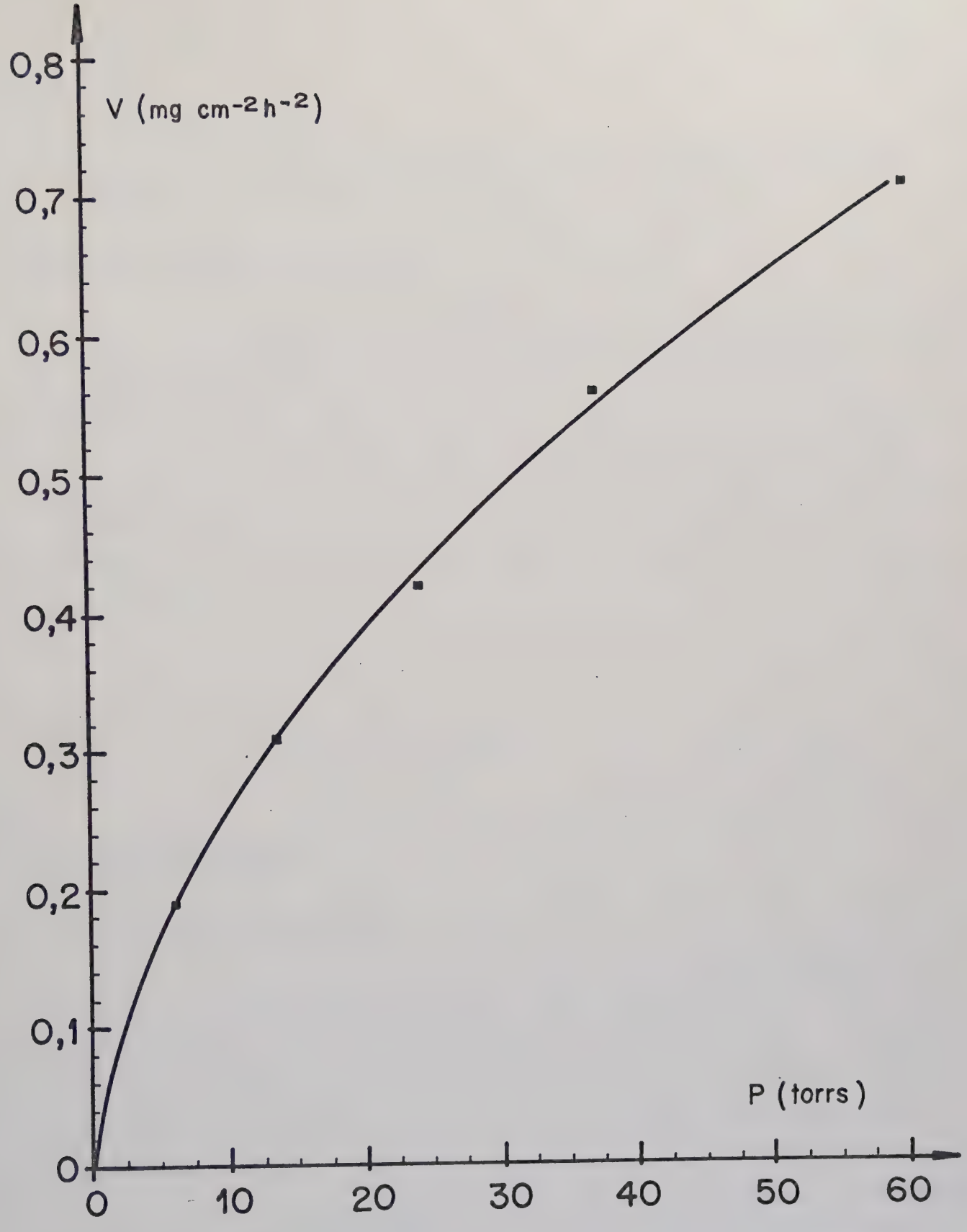
Fig:10



OXYDATION DE TiC A 1057° C

Influence de la préssion

Fig:11



OXYDATION DE TiC

Loi empirique

Fig:12

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE ZIRCONIUM

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

Le carbure de zirconium est beaucoup plus réactif que le carbure de titane et son oxydation par le dioxyde de carbone peut être étudiée à partir de 725°C.

Dans ces conditions, il est possible d'utiliser une atmosphère oxydante en équilibre de BOUDOUARD avec le carbone. En conservant le domaine 5-60 torrs pour la pression, on voit (fig.5) que la température maximale, pour une pression totale de 760 torrs, est de 825°C.

Le domaine expérimental sera donc:

$725 \leqslant t \leqslant 825°C$

$5 \leqslant P_{CO_2} \leqslant 60$ torrs

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Inactivité du carbone

Dans un premier temps, nous avons essayé d'apprécier la cinétique d'oxydation de graphite en poudre (80 µ) dans les mélanges CO_2/Ar et CO_2/CO à 825°C et sous une pression partielle de dioxyde de carbone de 60 torrs. Nous n'avons constaté dans les deux cas aucune variation de masse durant une vingtaine d'heures.

On peut en conclure que dans notre domaine expérimental, le carbone reste totalement inactif vis-à-vis de l'atmosphère oxydante et nous admettrons que l'équilibre de BOUDOUARD est atteint au contact immédiat de l'échantillon de carbure.

...

B- Mode de suspension de l'échantillon

Il serait évidemment souhaitable, comme dans le cas du carbure de titane, de suspendre l'échantillon dans une petite cage en fil de platine (fig.7).

Malheureusement, le produit formé éclate sous l'effet de contraintes mécaniques ce qui entraîne des pertes de poids et l'impossibilité de suivre la réaction par thermogravimétrie.

Nous avons donc dû enfouir l'échantillon dans un creuset sous un lit de laine de quartz (fig.7) qui empêche le produit formé de sauter hors du creuset. Ce lit est suffisamment poreux pour que la pression gazeuse s'équilibre presque instantanément entre l'intérieur et l'extérieur du creuset.

C- Résultats expérimentaux

Après une période initiale variable, mais toujours inférieure à trois heures (fig.13), la courbe représentant la prise de poids en fonction du temps est une droite dans tout le domaine exploré.

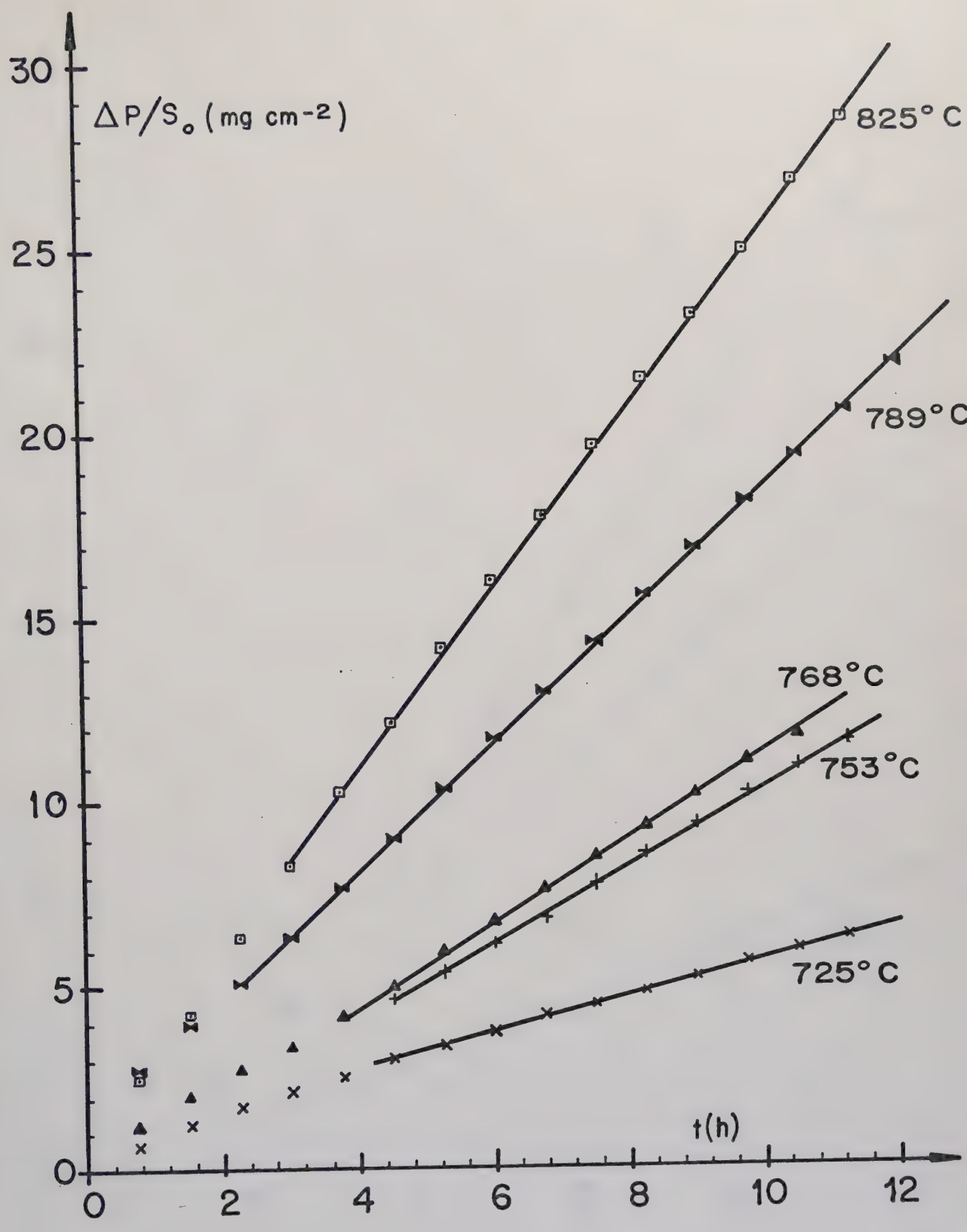
La cinétique d'oxydation dans le domaine de température 725-825°C obéit à la loi d'ARRHENIUS, l'énergie d'activation de la constante de vitesse est de 30 kcal.mole^{-1} (fig.15):

$$\log(v) = \frac{-6631}{T} + 6,423$$

L'étude de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression du dioxyde de carbone conduit à la loi (fig.22):

$$v = \frac{2,39-3,23/\sqrt{P}}{1+2,25/p}$$

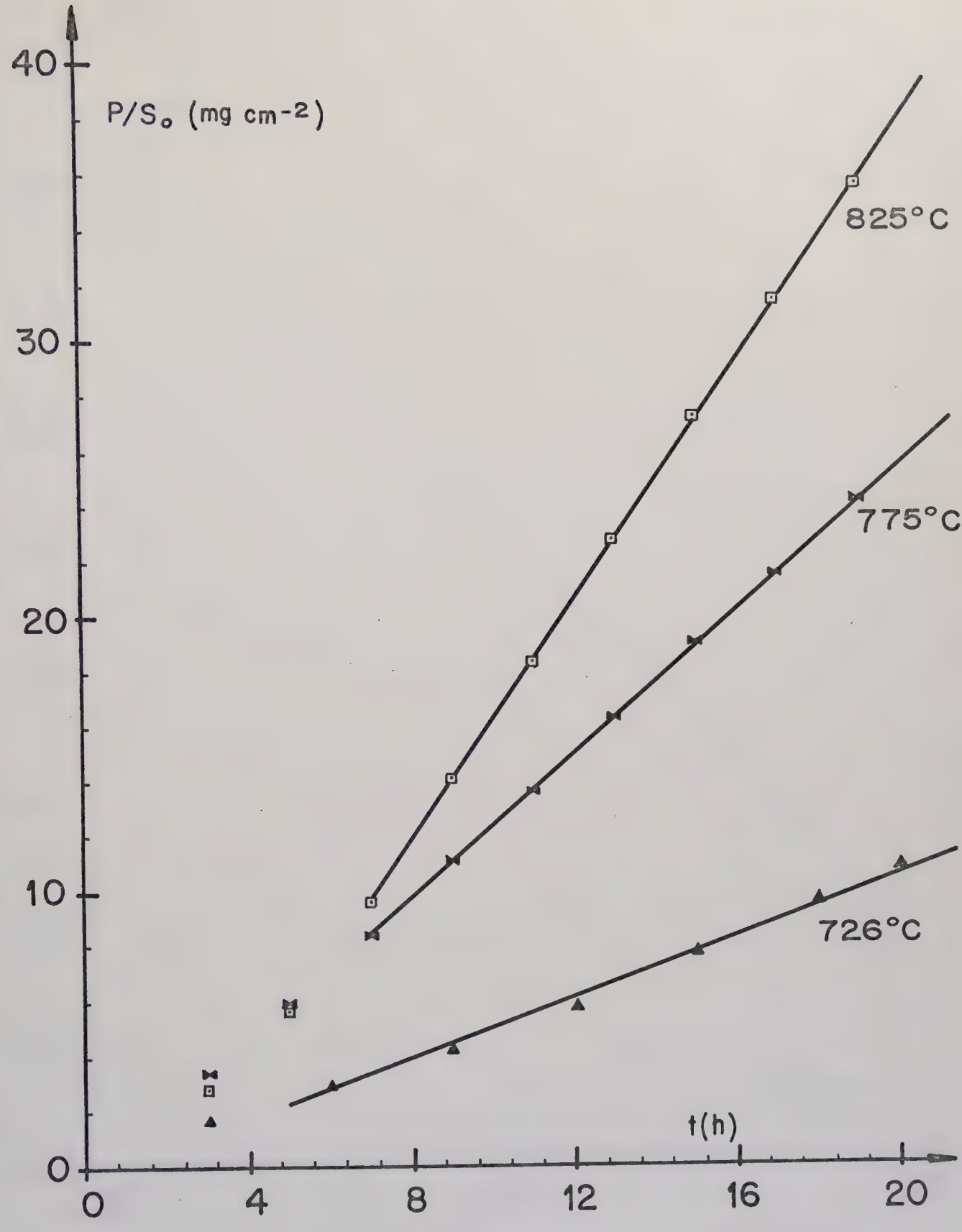
...



OXYDATION DE ZrC PAR CO_2 SOUS 59 TORRS

Influence de la température

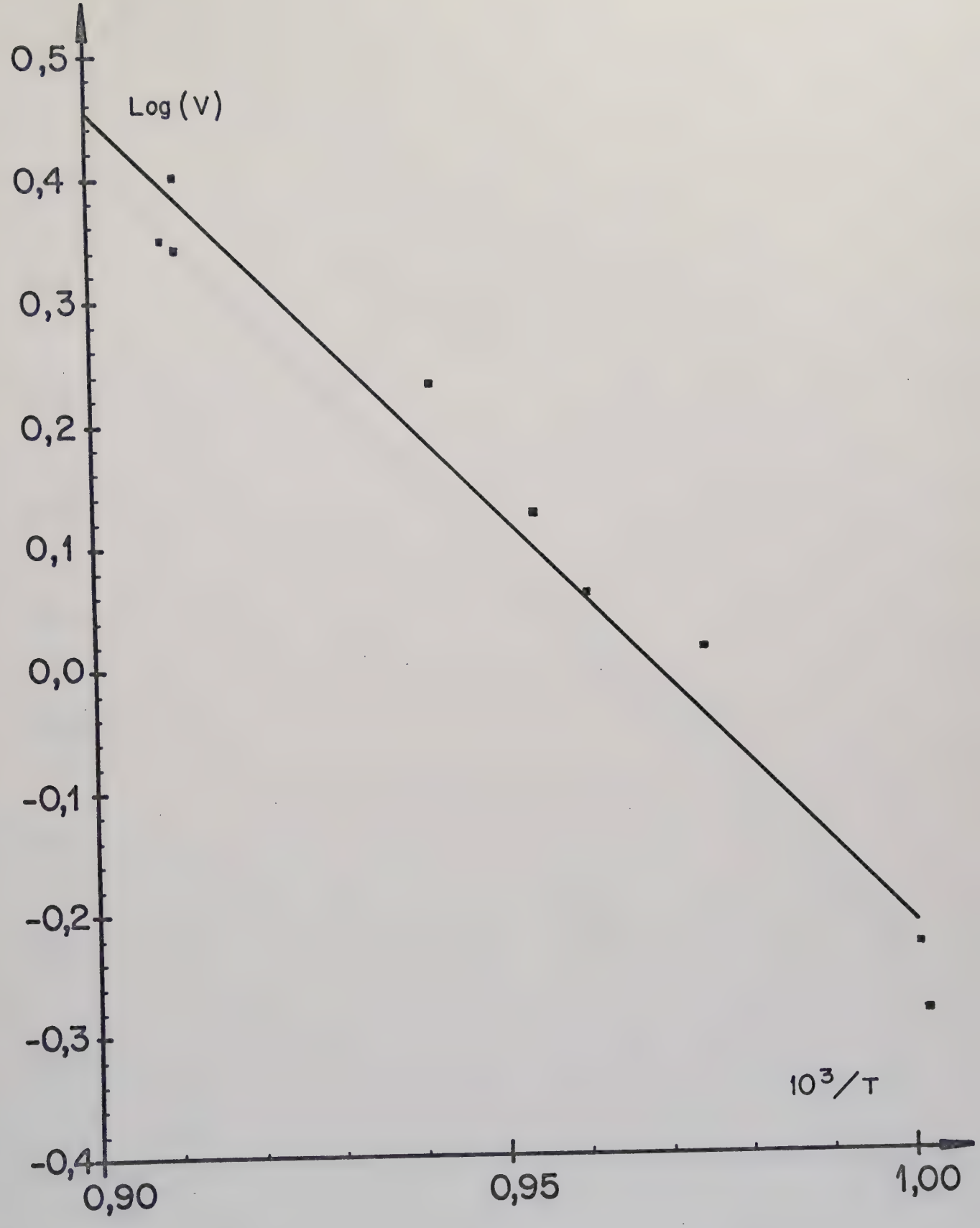
Fig:13



OXYDATION DE ZrC PAR LE MELANGE $CO + CO_2$

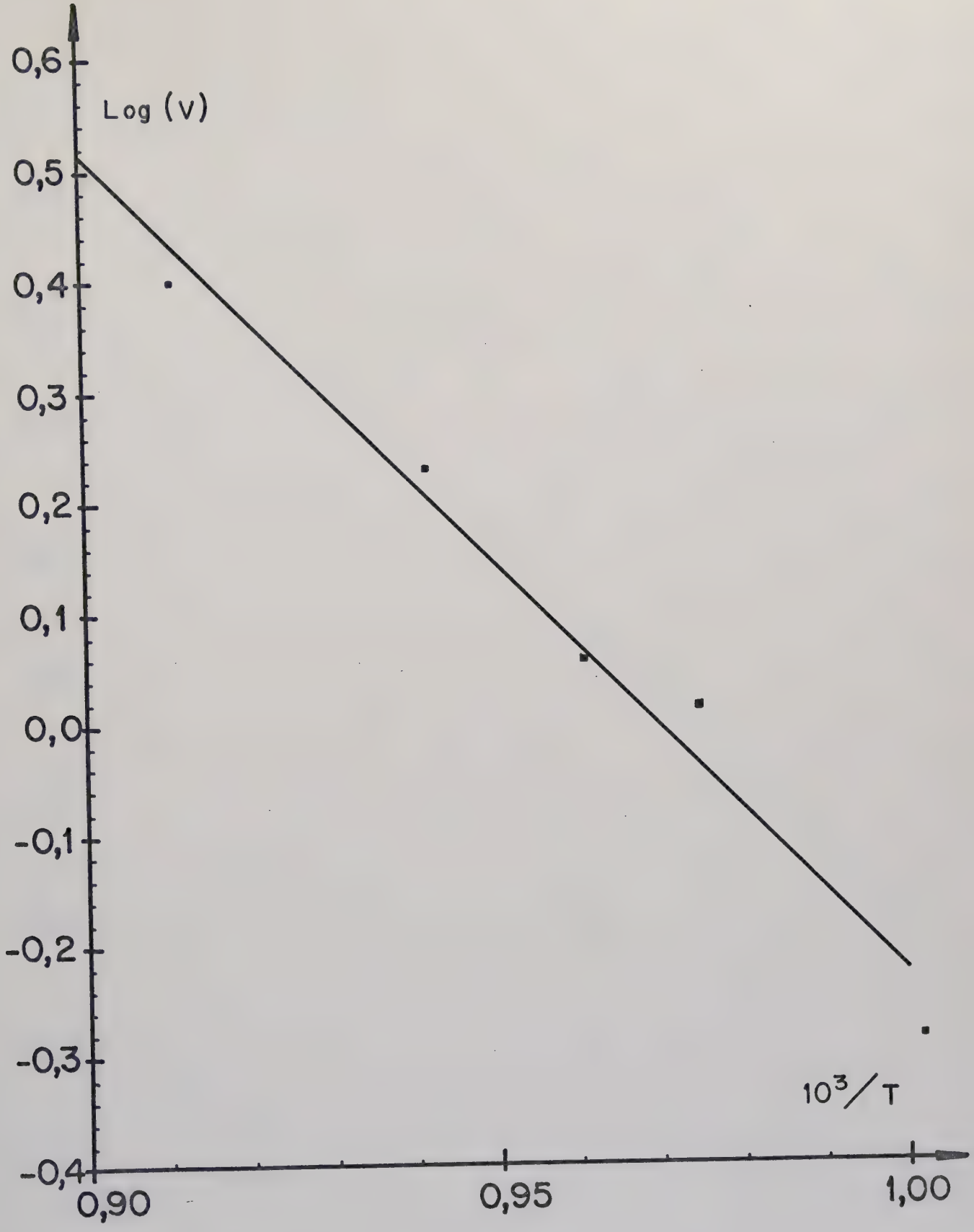
Influence de la température

Fig:14



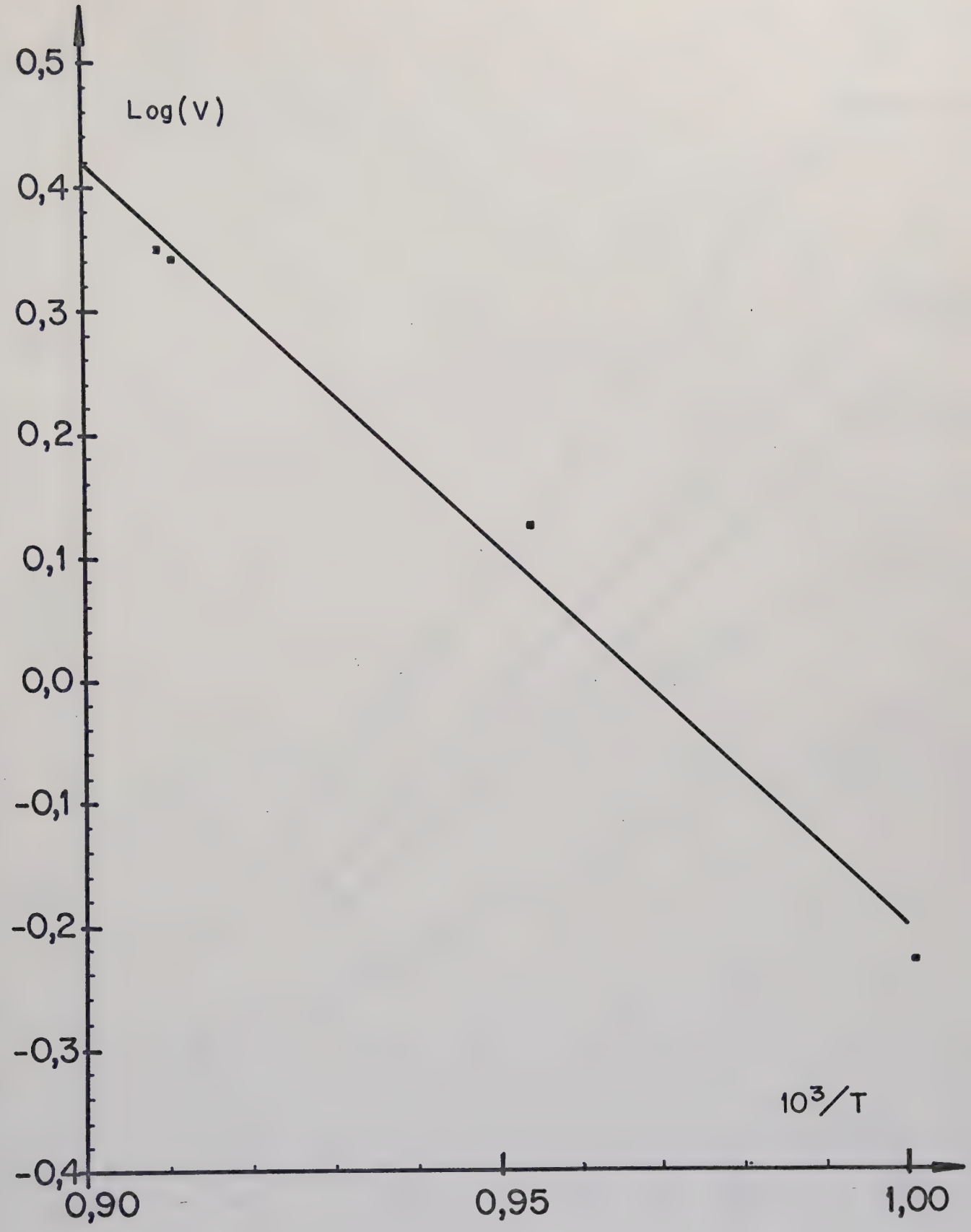
OXYDATION DE ZrC PAR CO_2+ CO ET CO_2+Ar

Fig:15



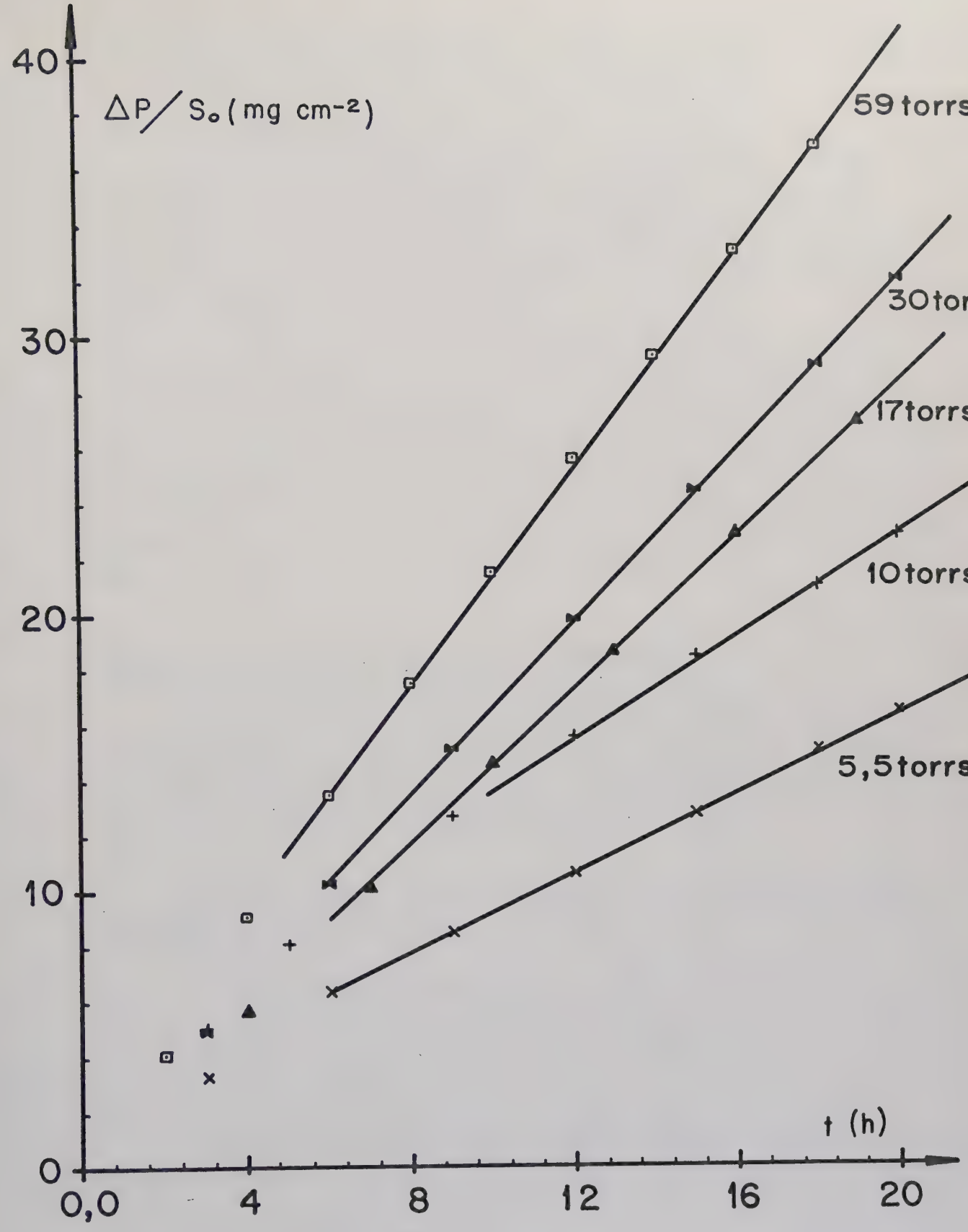
OXYDATION DE ZrC PAR CO_2 SOUS 59 TORRS

Fig:16



OXYDATION DE ZrC PAR LE MELANGE $CO + CO_2$

Fig:17



OXYDATION DE ZrC A 802°C

Influence de la préssion

Fig:18

Au cours de l'oxydation, le produit formé est très pulvérulent. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agit de dioxyde de zirconium ZrO_2 cubique. Cet oxyde est très noir ce qui dénote la présence du carbone de la matrice non brûlé au cours de l'expérience.

Sous la couche d'oxyde noir pulvérulent, la surface de l'échantillon a un aspect rugueux, noirâtre, différent de l'aspect initial gris métallique, ce qui pourrait laisser supposer l'existence d'une couche d'oxyde adhérente au substrat métallique, couche qui ayant atteint une certaine épaisseur se desquamerait sous l'effet de contraintes mécaniques avec l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde[25].

D- Etude théorique des mécanismes de réaction

Les études de VEST[20] ont montré que la zircone est un semi-conducteur n à faible pression d'oxygène, le défaut de réseau prédominant étant une lacune oxygène. La particule diffusante δ sera donc l'ensemble $< >_{2-}^{2+} + 2e^-$

1) Les mécanismes élémentaires selon la théorie de J.BESSON[26] s'écrivent alors:

- Adsorption du dioxyde de carbone

soit s un site libre pour le CO_2

$$CO_2 + s \rightleftarrows CO_2.s$$

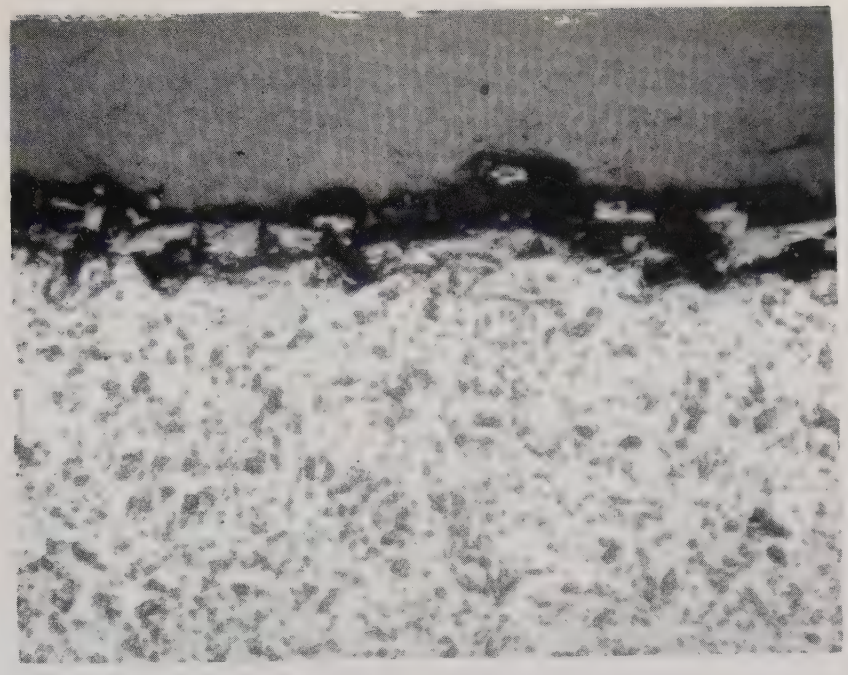
Notons k_1 la constante de vitesse de la réaction d'adsorption et k_2 celle de la réaction inverse.

- Réaction interne

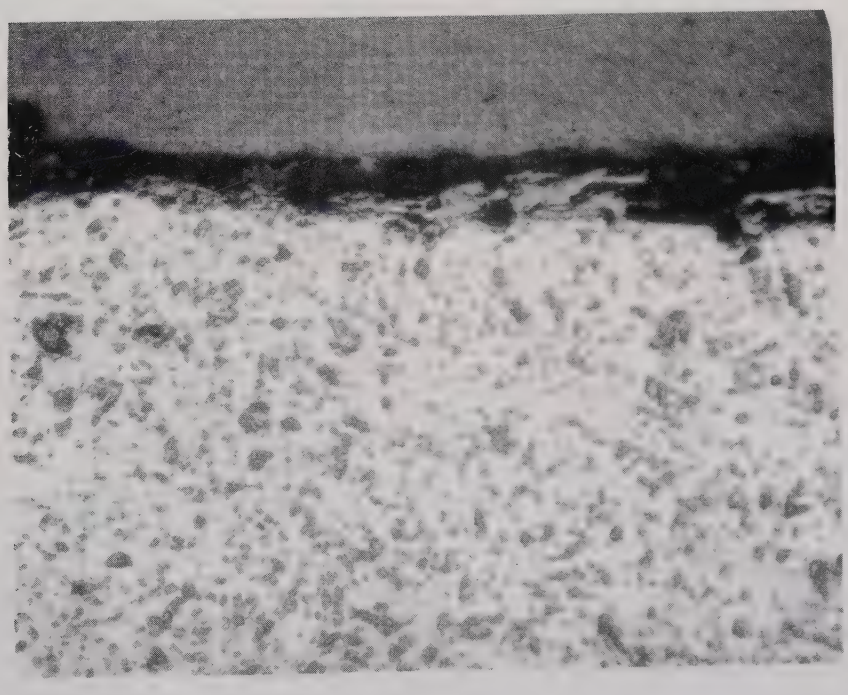
soit σ un site d'adsorption du monoxyde de carbone

$$\sigma + CO_2.s + < >_{2-}^{2+} + 2e^- \rightleftarrows CO.\sigma + <O^{2-}>_{2-}^{o} + s$$

...



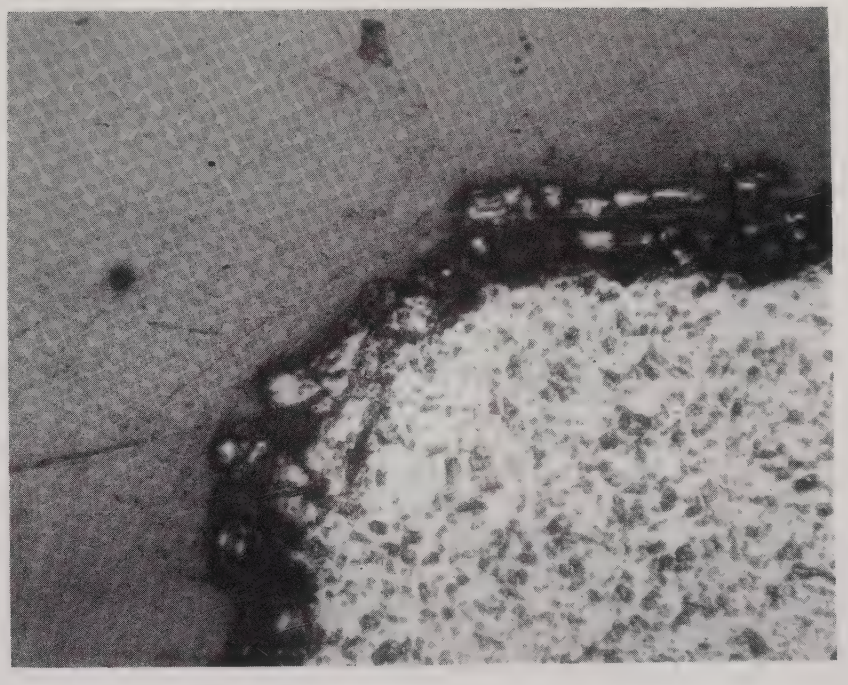
G x 195



G x 195

ZrC

Aspects de la couche d'oxyde
dans un même échantillon



G x 195

ZrC

Front de réaction détail

Les constantes de vitesse sont notées respectivement k_3 pour la réaction directe et k_4 pour la réaction inverse.

- Réaction interne

$$ZrC \rightleftarrows C + <Zr^{4+}>^{o}_{4+} + 2 <>^{2+}_{2-} + 4e^{-}$$

soient k_5 et k_6 les constantes de vitesse dans le sens direct et dans le sens inverse.

- Désorption du monoxyde de carbone

$$CO.\sigma \rightleftarrows CO + \sigma$$

soient k_7 et k_8 les constantes de vitesse correspondantes.

2) Calcul des vitesses théoriques en régime pur.

Notation: soit θ le facteur de recouvrement du CO_2
soit τ le facteur de recouvrement du CO
soit p la pression de CO_2
soit π la pression de CO

Expression des vitesses réactionnelles:

Vitesse d'adsorption: $v_a = k_1 \, p\,(1-\theta) - k_2\theta$

Vitesse de réaction externe: $v_e = k_3\,(1-\tau)\theta C_e - k_4\tau(1-\theta)$

vitesse de réaction interne: $v_i = k_5 - k_6\, C_i^2$

vitesse de désorption : $v_d = k_7\,\tau - k_8\,(1-\tau)\pi$

vitesse de diffusion : $J = \frac{D}{y}\,(C_i - C_e)$

a) Condition d'équilibre

A l'équilibre toutes les vitesses réactionnelles sont nulles.

...

$$v_a = v_e = v_i = v_d = J = 0$$

Le rapport des pressions vaut alors:

$$\left(\frac{\pi}{p}\right) = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{k_7}{k_8} \cdot \sqrt{\frac{k_5}{k_6}}$$

ou :
$$\left(\frac{\pi}{p}\right)_o = K_a K_e K_d \sqrt{K_i}$$

en désignant par K_a, K_e, K_d, K_i respectivement les constantes des équilibres d'adsorption du CO_2, de la réaction externe, de désorption du CO et de la réaction interne.

Si, en outre, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint, le système devient univariant et on a constamment $\pi = \lambda\sqrt{p}$. On peut alors définir une pression d'équilibre de CO_2:

$$P_o = \frac{\lambda^2}{K_a^2 K_e^2 K_d^2 K_i}$$

b) Régime d'adsorption

Si nous supposons les constantes k_3 à k_8 ainsi que D infinies, les équilibres correspondants seront immédiatement atteints et la vitesse sera celle du régime pur d'adsorption.

L'équilibre de désorption impose:

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

Celui de la réaction interne:

$$C_i = \sqrt{K_i}$$

...

Celui de diffusion:

$$C_i = C_e$$

et celui de la réaction externe, compte tenu de celui de désorption:

$$\theta = \frac{K_a \pi}{K_a \pi + (\frac{\pi}{P})_o}$$

La vitesse de réaction aura alors pour expression:

$$v = \frac{k_1 P}{K_a \pi + (\frac{\pi}{P})_o} \left[(\frac{\pi}{P})_o - \frac{\pi}{P} \right]$$

De plus, si l'équilibre de BOUDOUARD est atteint, on peut écrire:

$$\pi = \lambda \sqrt{p}$$

d'où:
$$v = \frac{P - \sqrt{P}_o \sqrt{P}}{\frac{\sqrt{P}_o}{k_2} \sqrt{P} + \frac{1}{k_1}}$$

c) Régime de réaction externe

Nous supposerons k_1, k_2, k_5, k_6, k_7, k_8 et D infinis, la vitesse de la réaction sera alors celle du régime pur de réaction externe.

Les équilibres de diffusion et de réaction interne imposent:

$$C_i = C_e = \sqrt{K_i}$$

Les équilibres de désorption et d'adsorption imposent:

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

...

La vitesse de la réaction devient alors:

$$v = \frac{k_4 P}{(\pi + K_d)(1 + K_a P)} \left[\left(\frac{\pi}{P}\right)_o - \frac{\pi}{P} \right]$$

Si, de plus, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$\pi = \lambda \sqrt{P}$$

d'où:
$$v = \frac{\frac{k_4}{\sqrt{P_o}} p - k_4 \sqrt{p}}{(\sqrt{p} + \frac{K_d}{\lambda})(1 + K_a P)}$$

d) Régime de réaction interne

Nous supposerons k_1, k_2, k_3, k_4, k_7, k_8 et D infinis, la vitesse de la réaction sera celle du régime pur de réaction interne.

Les équilibres de diffusion, de désorption, d'adsorption et de réaction externe imposent:

$$C_i = C_e = \left(\frac{\pi}{P}\right)\left(\frac{P}{\pi}\right)_o \sqrt{K_i}$$

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

La vitesse de la réaction a alors pour expression:

$$v = k_5 \left(\frac{P}{\pi}\right)_o^2 \left[\left(\frac{\pi}{P}\right)_o^2 - \left(\frac{\pi}{P}\right)^2 \right]$$

Si, de plus, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint, on a:

$$v = k_5 \left(1 - \frac{P_o}{P}\right)$$

...

e) Régime de désorption

Nous supposerons les constantes k_1 à k_6, ainsi que D, infinies. La vitesse de la réaction sera alors celle du régime pur de désorption.

Les équilibres d'adsorption, de réactions interne et externe, de diffusion imposent:

$$C_i = C_e = \sqrt{K_i}$$

$$\theta = \frac{k_a P}{1+K_a P}$$

$$\tau = \frac{(\frac{\pi}{P})_o P}{K_d + (\frac{\pi}{P})_o P}$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors:

$$v = \frac{k_7 P}{K_d + (\frac{\pi}{P})_o P} \left[(\frac{\pi}{P})_o - \frac{\pi}{P} \right]$$

Si, de plus, nous admettons que l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$\pi = \lambda \sqrt{P}$$

$$v = \frac{k_7 - \frac{k_7 \sqrt{P}_o}{\sqrt{P}}}{1 + \frac{K_d}{\lambda} \frac{\sqrt{P}_o}{P}}$$

f) Régime de diffusion

Supposons les constantes k_1 à k_8 infinies.

Les équilibres d'adsorption, de désorption, de réaction interne et de réaction externe imposent:

...

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

$$C_i = \sqrt{K_i}$$

$$C_e = \left(\frac{P}{\pi}\right)_o \left(\frac{\pi}{P}\right) \sqrt{K_i}$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors:

$$v = \frac{D}{y} \sqrt{K_i} \left(\frac{P}{\pi}\right)_o \left[\left(\frac{\pi}{P}\right)_o - \frac{\pi}{P}\right]$$

Si, de plus, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint, on a:

$$\pi = \lambda \sqrt{P}$$

d'où : $$v = \frac{D}{y} \sqrt{K_i} \left(1 - \frac{\sqrt{P_o}}{\sqrt{P}}\right)$$

E- Traitement des résultats expérimentaux

Nous avons traité les résultats expérimentaux selon la méthode exposée en annexe. Le mécanisme élémentaire limitant la réaction d'oxydation sera, en principe, celui dont la loi théorique vérifie au mieux les données expérimentales, c'est-à-dire celui pour lequel l'erreur quadratique moyenne est la plus faible et dont les constantes à déterminer sont finies et positives.

1) Régime d'adsorption

L'expression théorique est, dans ce cas, de la forme:

$$v = \frac{p - a\sqrt{p}}{b\sqrt{p} + c}$$

...

La minimisation de l'écart quadratique, en imposant a, b et c positifs, conduit aux résultats suivants:

$a = 0$ torr$^{1/2}$ $\quad b = 3,4$ mg^{-1}.cm^2.h torr$^{1/2}$ $\quad c = 0$ mg^{-1}.cm^2.h

ce qui signifierait que la pression d'équilibre serait nulle et k_1 infini, k_2 nul.

Ces résultats sont dépourvus de tout sens physique; de plus, l'examen de la courbe (fig.19) montre une dispersion des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique.

Nous en concluons que le régime d'adsorption du dioxyde de carbone n'est pas le processus limitant.

2) Régime de réaction externe

Dans ce cas, la vitesse peut théoriquement s'écrire:

$$v = \frac{a.p - b\sqrt{p}}{(\sqrt{p}+c)(1+dp)}$$

Le calcul des coefficients par la méthode exposée en annexe donne les valeurs suivantes:

$a = 1,49$ mg.cm^2.h^{-1} torr$^{-1/2}$ $\quad b = 1,94$ mg.cm^{-2}.h^{-1}

$c = 2,39$ torr$^{1/2}$ $\quad d = 0,054$ torr^{-1}

Ces résultats paraissent vraisemblables mais l'observation de la figure 20 montre un fléchissement de la courbe vers les hautes pressions, par rapport aux résultats expérimentaux. Nous ne pensons donc pas que le régime de réaction externe puisse être le processus limitant l'oxydation du carbure de zirconium.

...

3) Régime de réaction interne

L'expression théorique prend, dans ce cas, la forme:

$v = a - b/p$

Les calculs donnent des résultats plausibles:

$a = 1,89\ mg.cm^{-2}.h^{-1}$ $\quad b = 6,85\ mg.cm^{-2}.h^{-1}\ torr$

Mais l'observation de la figure 21 montre une dispersion trop élevée des points expérimentaux relativement au tracé théorique.

Il est donc peu probable que la réaction interne soit le processus limitant la réaction d'oxydation.

4) Régime de désorption

Nous avons vu que la vitesse a pour expression:

$$v = \frac{a - b/\sqrt{p}}{1 + c/p}$$

Le traitement des données expérimentales conduit aux résultats suivants:

$a = 2,39\ mg.cm^{-2}.h^{-1}$ $\quad b = 3,23\ mg.cm^{-2}.h^{-1}torr^{1/2}$ $\quad c = 2,25\ torrs.$

L'observation de la figure 22 montre que les points expérimentaux se placent de façon très satisfaisante sur la courbe théorique.

5) Régime de diffusion

L'étude théorique donne:

$v = a - b/\sqrt{p}$

...

Les calculs mènent à:

$a = 2,40\ mg.cm^{-2}.h^{-1}$ $\quad b = 3,98\ mg.cm^{-2}.h^{-1}\ torr^{1/2}$

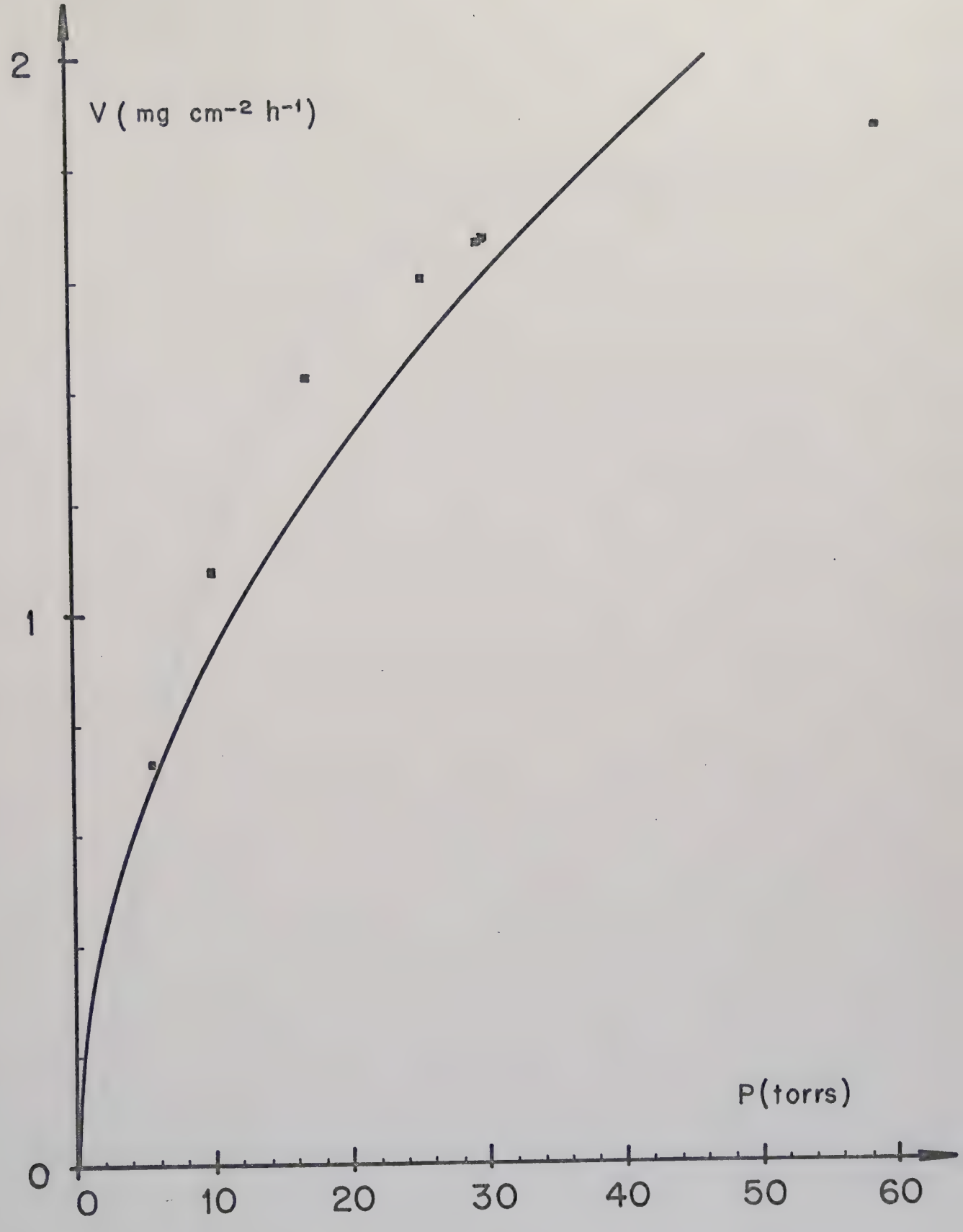
La figure 23 montre que les points expérimentaux sont peu dispersés autour de la courbe.

Néanmoins, nous ne pensons pas que la diffusion puisse être le processus limitant car l'étude de l'influence de la température a montré que la prise de poids est linéaire en fonction du temps. De plus, il semble peu vraisemblable qu'une microcouche d'oxyde d'épaisseur constante se forme à la surface du substrat.

En conclusion, l'oxydation du carbure de zirconium est linéaire avec une énergie d'activation de 30 $kcal.mole^{-1}$. L'influence de la pression permet de supposer que c'est la réaction de désorption du monoxyde de carbone qui limite la vitesse de l'oxydation, celle-ci pouvant s'exprimer, entre 0 et 60 torrs, par:

$$v = \frac{2,39 - 3,23/\sqrt{p}}{1 + 2,25/p} \quad (mg.cm^{-2}.h^{-1})$$

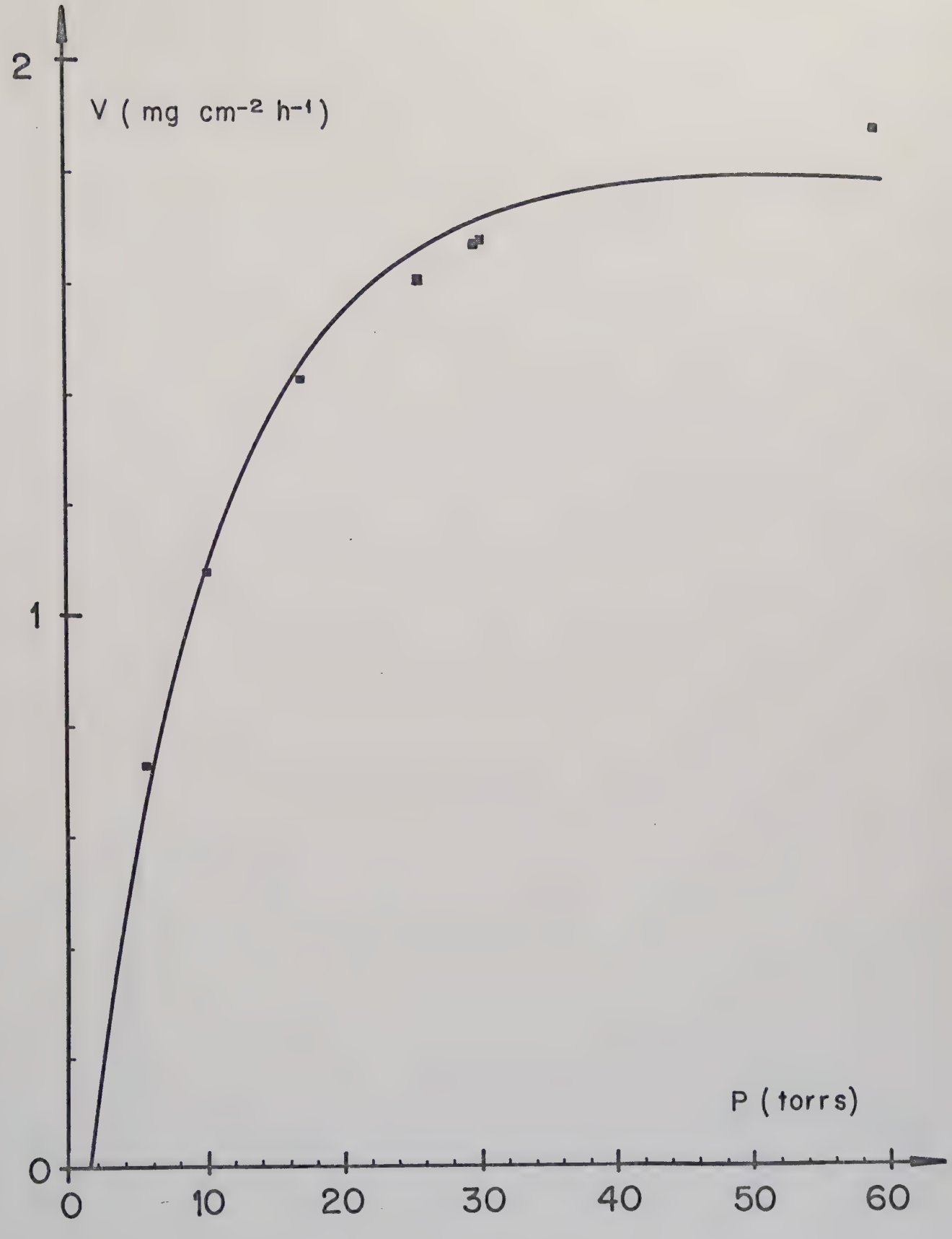
...



OXYDATION DE ZrC

Réaction d'adsorption

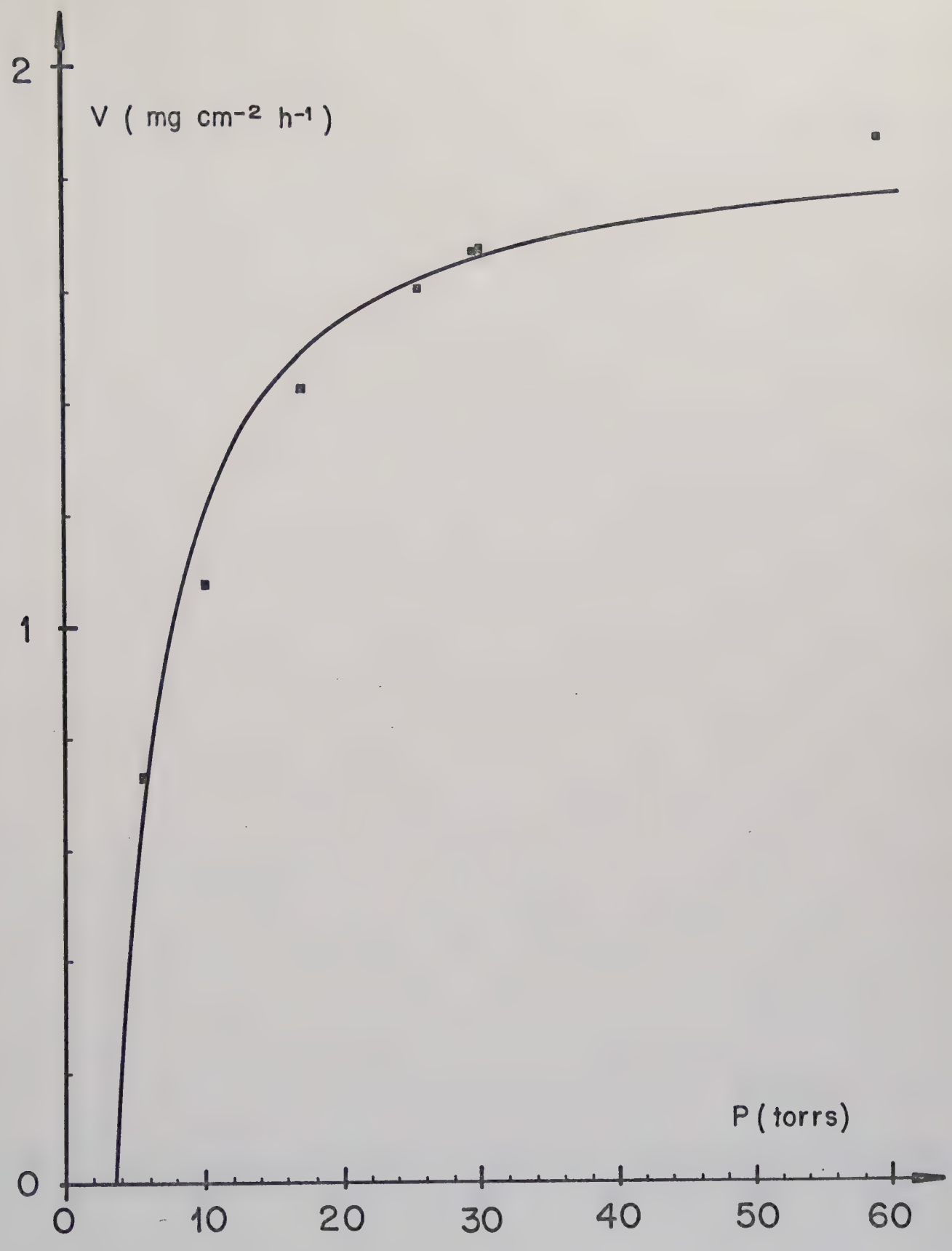
Fig:19



OXYDATION DE ZrC

Réaction éxterne

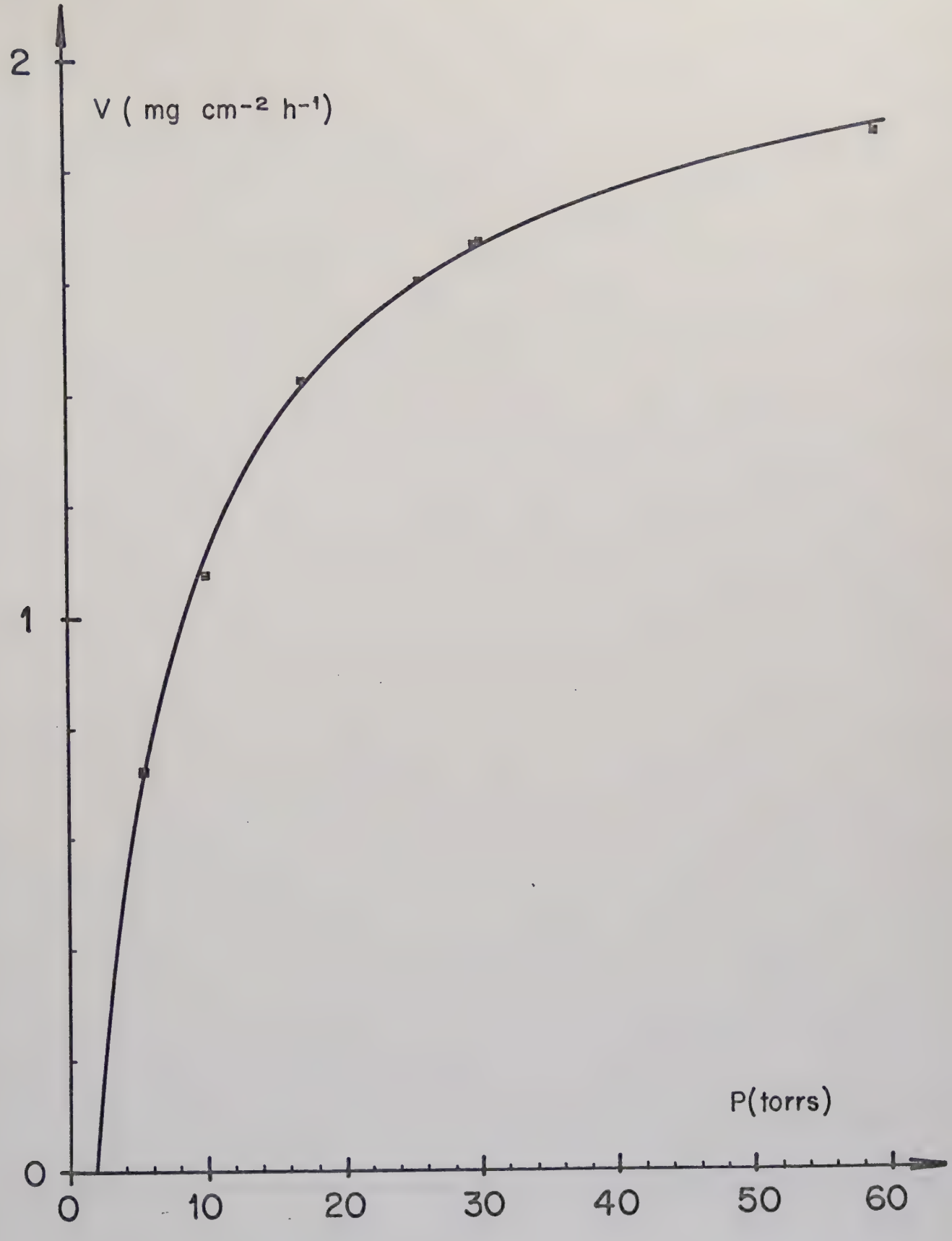
Fig:20



OXYDATION DE ZrC

Réaction interne

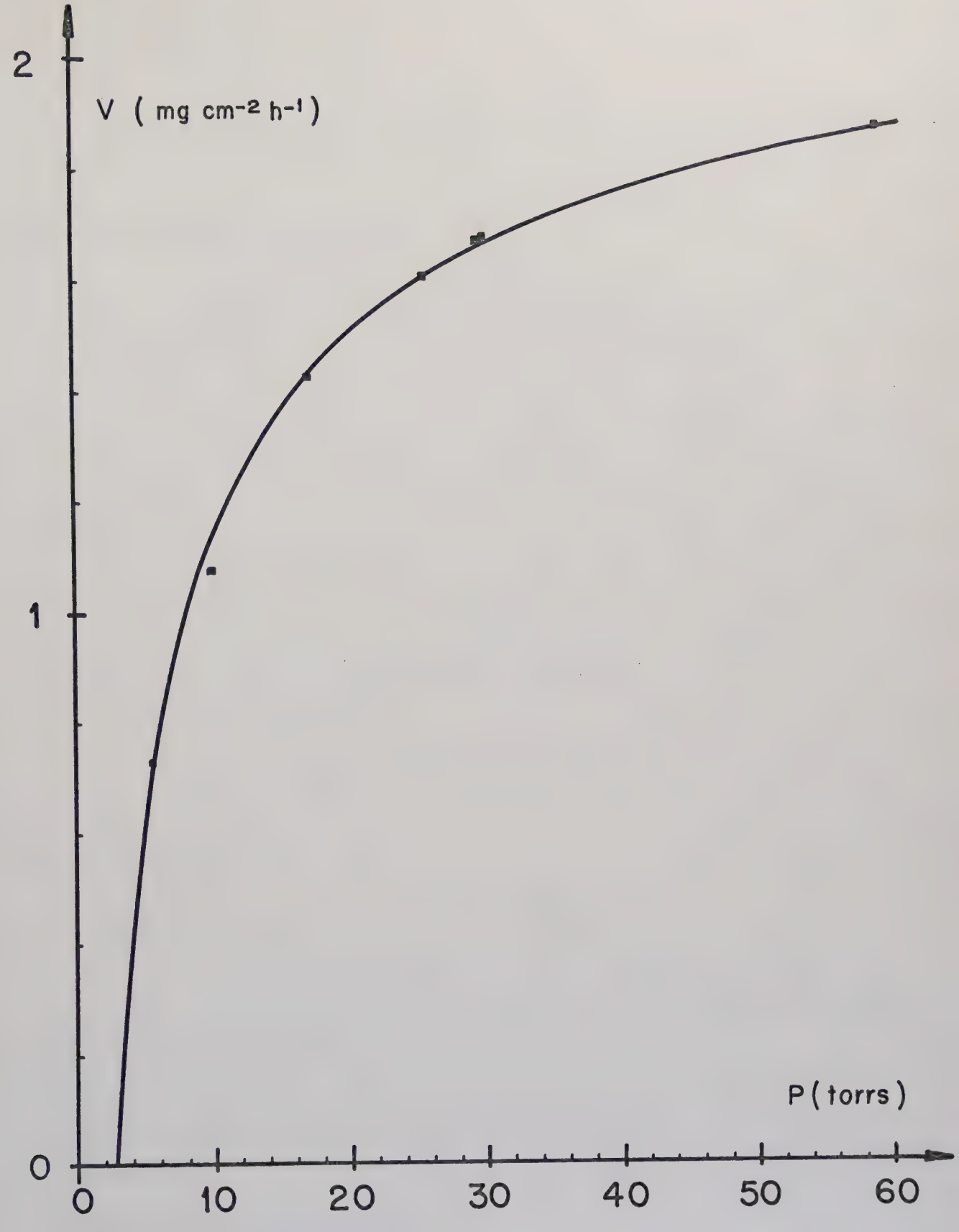
Fig:21



OXYDATION DE ZrC

Réaction de désorption

Fig:22



OXYDATION DE ZrC

Réaction de diffusion

Fig:23

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU CARBURE DE HAFNIUM

I- CHOIX DU DOMAINE EXPERIMENTAL

L'oxydation du carbure de hafnium, moins réactif vis-à-vis du dioxyde de carbone que le carbure de zirconium, peut être étudiée dès 800°C.

Afin d'éviter au maximum que le carbone de la matrice soit oxydé, nous limiterons la température à 920°C. A cette température, il est thermodynamiquement impossible, sauf pour des pressions de dioxyde de carbone très faibles, d'atteindre l'équilibre de BOUDOUARD en conservant une pression totale de une atmosphère. Comme précédemment, nous conserverons le domaine 5-60 torrs pour la pression partielle de dioxyde de carbone; le domaine expérimental sera donc:

$$800 \leqslant t \leqslant 920°C$$

$$5 \leqslant P_{CO_2} \leqslant 60 \text{ torrs.}$$

II- ETUDE EXPERIMENTALE

A- Mode de suspension de l'échantillon

La tenue mécanique du produit formé nous permet de suspendre l'échantillon, comme dans le cas du carbure de titane, dans un panier en fil de platine.

Ainsi, il est fort peu probable que des phénomènes de diffusion en phase gazeuse puissent limiter la vitesse de la réaction.

B- Résultats expérimentaux

Les courbes de la figure 24 montrent que dans le domaine 800-920°C et sous 60 torrs de dioxyde de carbone, le carbure

...

de hafnium s'oxyde linéairement au cours du temps durant les trente premières heures de la réaction. L'applatissement des courbes est dû à la diminution de la surface réactionnelle.

La vitesse d'oxydation en fonction de la température obéit à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 26 kcal.mole^{-1}.

$$\log v = \frac{-5672}{T} + 4{,}795 \qquad \text{(fig.25)}$$

Le produit formé au cours de l'oxydation reste adhérent au substrat mais il est très fragile et a tendance à s'effriter en surface. L'analyse aux rayons X prouve que cet oxyde est du dioxyde de hafnium HfO_2 monoclinique.

La couleur de cet oxyde est noire ressemblant à celle du graphite, ce qui laisse supposer qu'une forte proportion de carbone n'est pas attaquée par le dioxyde de carbone et qu'au voisinage de l'échantillon l'atmosphère oxydante se trouve dans des conditions voisines de celle de l'équilibre de BOUDOUARD. L'analyse chimique du produit formé montre effectivement que 97% du carbone de la matrice restent intact au cours de la réaction.

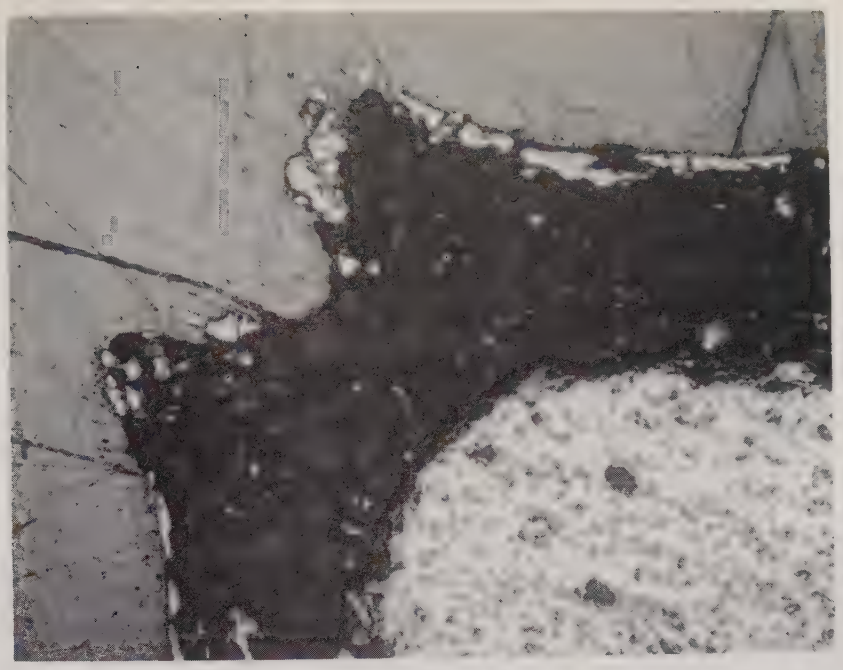
C- Etude théorique des mécanismes de réaction

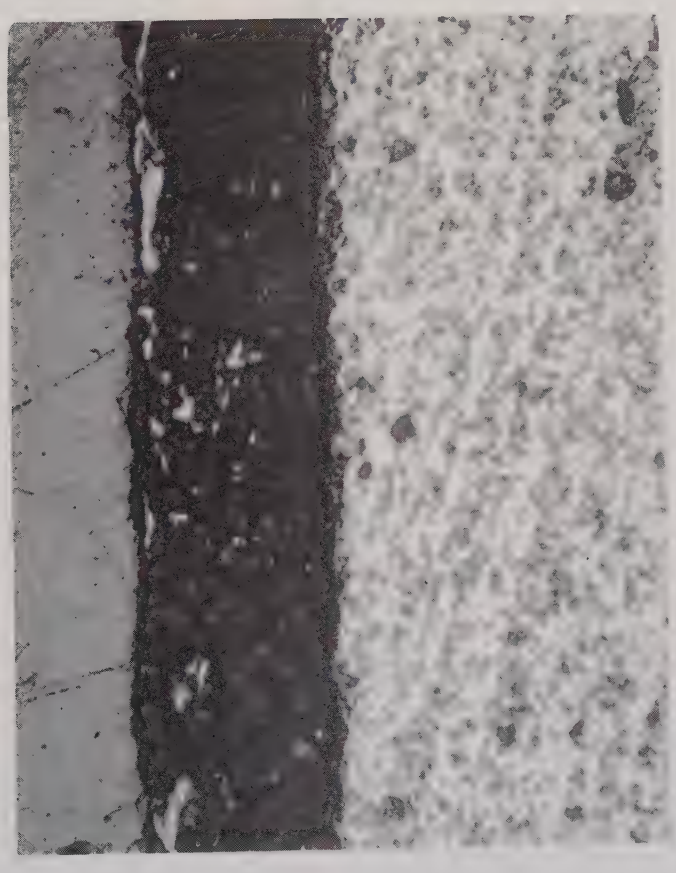
Les études de DEPORTES[23] ont montré que le dioxyde de hafnium est un semi-conducteur p, le défaut de réseau prédominant étant une lacune métallique. La particule diffusante δ sera donc l'ensemble: $< >^{4-}_{4+} + 4h^+$.

1) Mécanismes élémentaires selon la théorie de J.BESSON[26]

- Adsorption du dioxyde de carbone soit s un site libre pour le CO_2

...

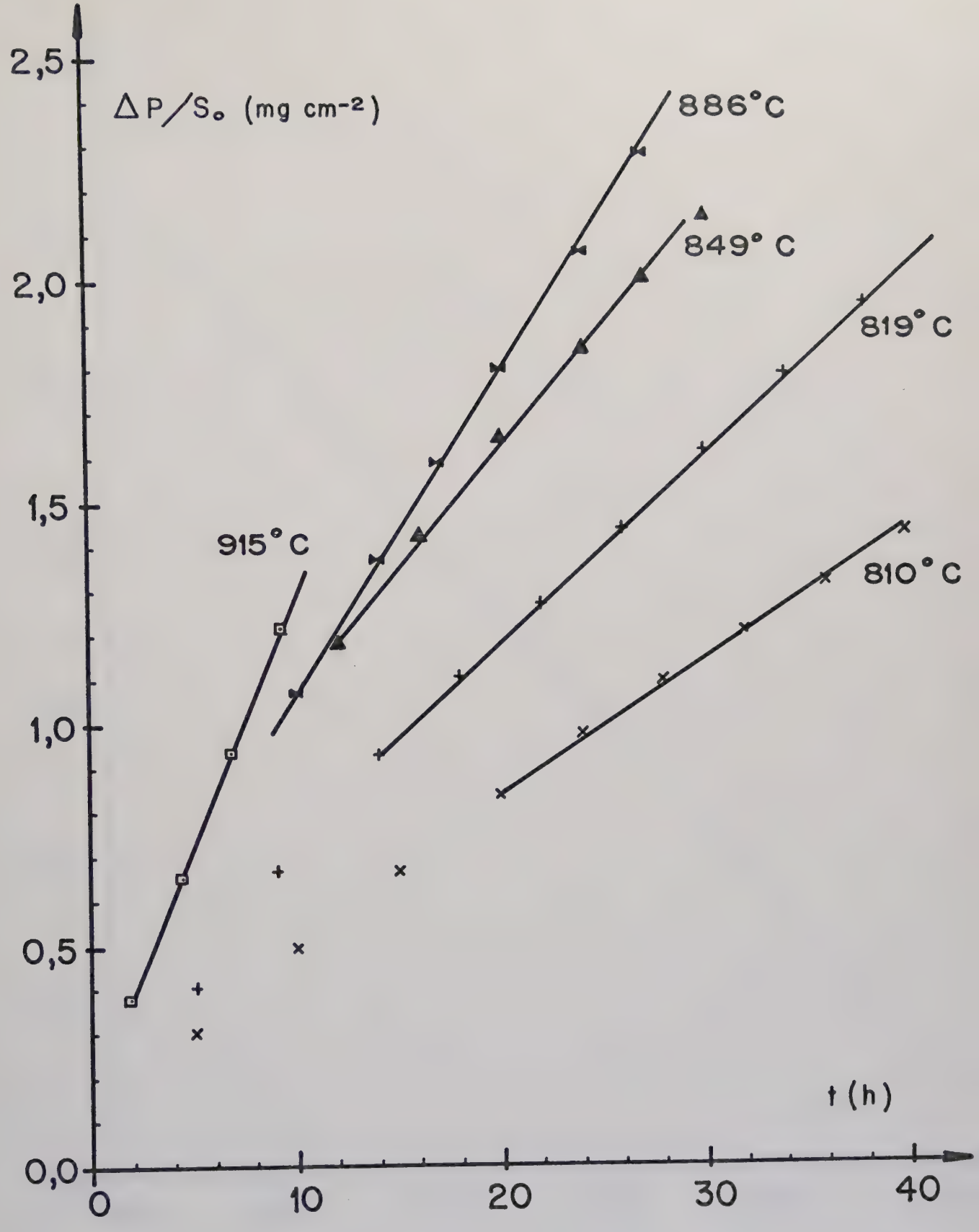




G x 140

HfC

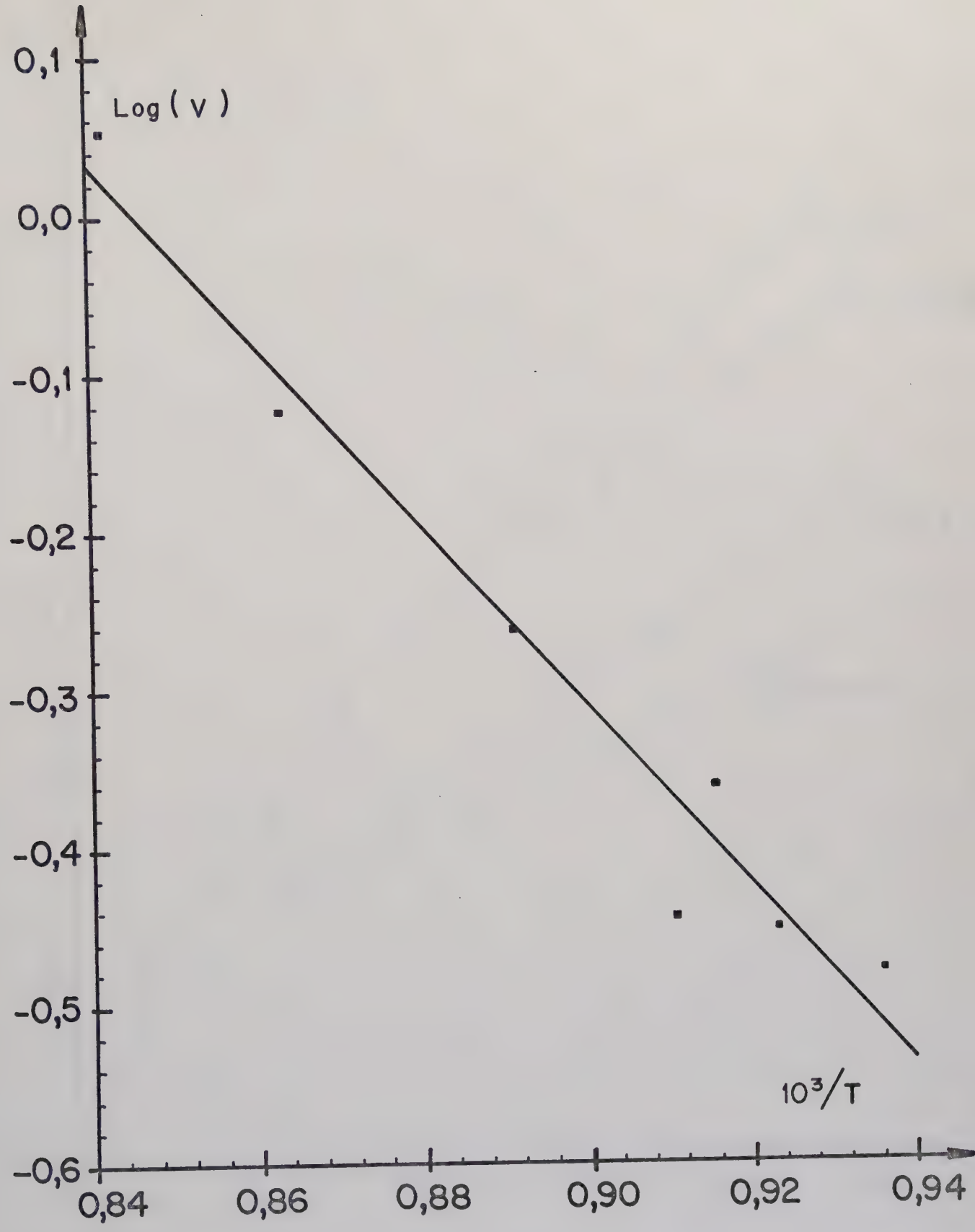
Aspects de la couche d'oxyde
dans le même échantillon



OXYDATION DE HfC PAR CO_2 SOUS 60 TORRS

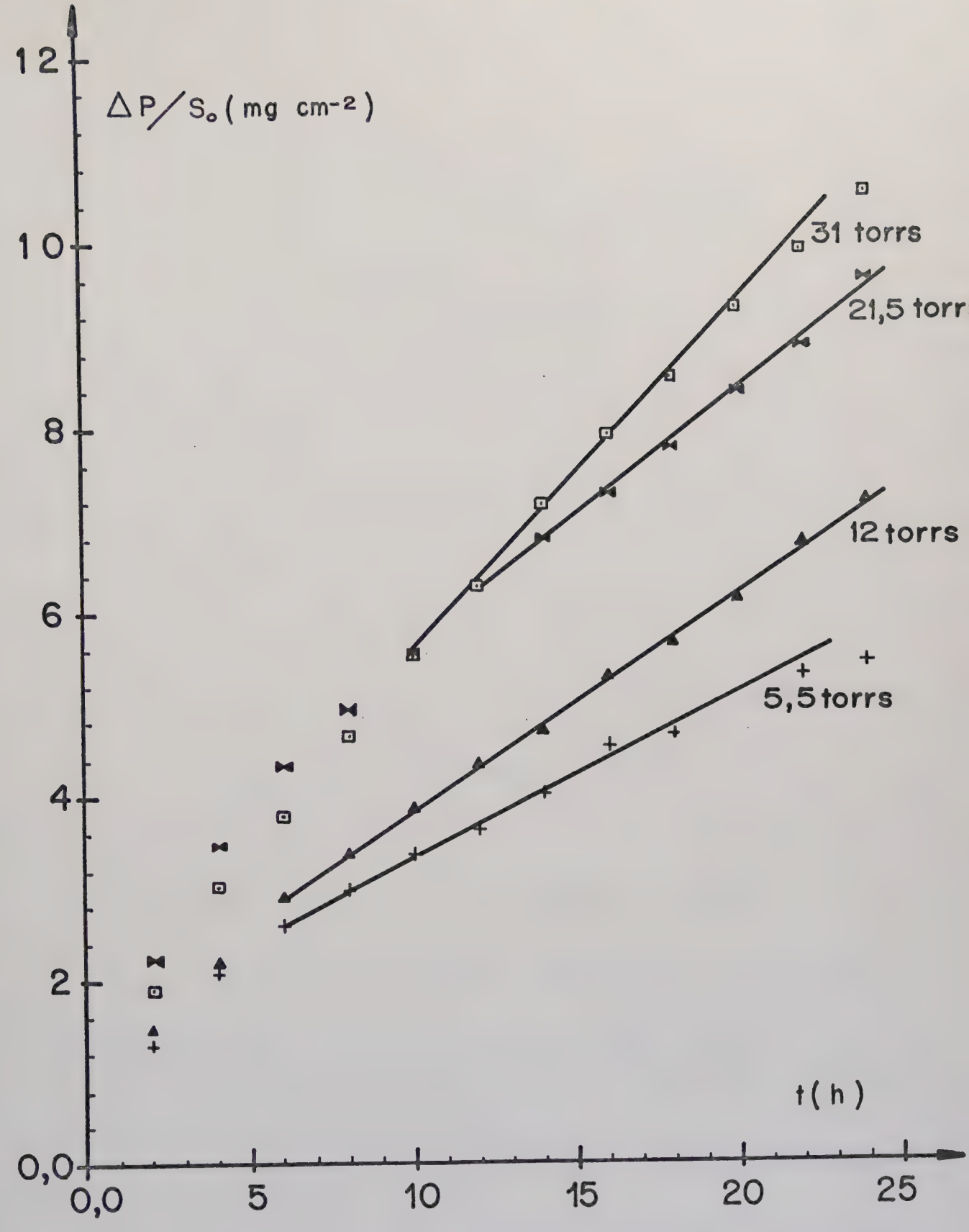
Influence de la température

Fig:24



OXYDATION DE HfC PAR CO_2 SOUS 60 TORRS

Fig:25



OXYDATION DE HfC A 844°C

Influence de la préssion

Fig:26

$$CO_2 + s \rightleftarrows CO_2.s$$

Notons k_1 et k_2 les constantes de vitesse.

- Réaction externe

soit σ un site d'adsorption pour le monoxyde de carbone.

$$\sigma + CO_2.s \rightleftarrows <O^{2-}>^{o}_{2-} + \frac{1}{2}\left[<>^{4-}_{4+} + 4h^+\right] + CO.\sigma + s$$

soient k_3 et k_4 les constantes de vitesse.

- Réaction interne

$$HfC + <>^{4-}_{4+} + 4h^+ \rightleftarrows C + <Hf^{4+}>^{o}_{4+}$$

Notons k_5 et k_6 les constantes correspondantes.

- Désorption du monoxyde de carbone

$$CO.\sigma \rightleftarrows CO + \sigma$$

soient k_7 et k_8 les constantes de vitesse.

2) Calcul des vitesses théoriques en régime pur:

Notations: soit θ le facteur de recouvrement du CO_2.
soit τ le facteur de recouvrement du CO.
soit p la pression de CO_2.
soit π la pression de CO.
soit C_e la concentration en particules diffusantes à l'interface externe.
soit C_i la concentration en particules diffusantes à l'interface interne.
soit y l'épaisseur de la couche d'oxyde.

...

Expression des vitesses réactionnelles

vitesse d'adsorption $v_a = k_1 p\ (1-\theta) - k_2 \theta$

vitesse de réaction externe:

$v_e = k_3\ (1-\tau)\theta - k_4\ \tau(1-\theta)\ C_e^{1/2}$

vitesse de réaction interne:

$v_i = k_5\ C_i - k_6$

vitesse de désorption :

$v_d = k_7\ \tau - k_8\ \pi(1-\tau)$

vitesse de diffusion

$J = \frac{D}{y}\ (C_e - C_i)$

a) Condition d'équilibre

A l'équilibre, toutes les vitesses élémentaires sont nulles.

Le rapport des pressions vaut:

$$\left(\frac{\pi}{P}\right)_o = K_a\ K_e\ K_d\ \sqrt{K_i}$$

Si, de plus, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint, le système devient univariant; on peut alors définir une pression d'équilibre de CO_2:

$$\pi = \lambda\sqrt{p}$$

$$P_o = \frac{\lambda^2}{K_a^2 K_e^2 K_d^2 K_i}$$

...

b) Régime d'adsorption

L'équilibre de désorption impose:

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

Les équilibres de diffusion et de réaction interne:

$$C_i = C_e = \frac{1}{K_i}$$

L'équilibre de réaction externe:

$$\theta = \frac{K_a \pi}{K_a \pi + (\frac{\pi}{p})_o}$$

La vitesse de la réaction a alors pour expression:

$$v = \frac{k_1 P}{K_a \pi + (\frac{\pi}{p})_o} \left[(\frac{\pi}{p})_o - \frac{\pi}{p} \right]$$

Si, de plus, l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$\pi = \lambda \sqrt{p}$$

$$v = \frac{P - \sqrt{P}_o \sqrt{P}}{\frac{\sqrt{P}_o}{k_2} \sqrt{P} + \frac{1}{k_1}}$$

c) Régime de réaction externe

Les équilibres atteints imposent:

$$C_i = C_e = \frac{1}{K_i}$$

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

...

La vitesse de réaction s'écrit:

$$v = \frac{(k_4/\sqrt{K_i})P}{(\pi+K_d)(1+K_aP)} \left[(\frac{\pi}{P})_o - \frac{\pi}{P} \right]$$

Si l'équilibre de BOUDOAURD est atteint:

$$\pi = \lambda \sqrt{P}$$

$$v = \frac{\frac{k_4}{\sqrt{K_i}\sqrt{P_o}} P - \frac{k_4}{\sqrt{K_i}} \sqrt{P}}{(\sqrt{P}+\frac{K_d}{\lambda})(1+K_aP)}$$

d) Régime de réaction interne

Les équilibres atteints imposent:

$$\tau = \frac{\pi}{\pi+K_d}$$

$$\theta = \frac{K_aP}{1+K_aP}$$

$$C_e = C_i = \frac{1}{K_i} (\frac{\pi}{P})^2_o (\frac{P}{\pi})^2$$

La vitesse de la réaction devient alors:

$$v = k_6 (\frac{\pi}{P})^2_o \left[(\frac{P}{\pi})^2_o - (\frac{P}{\pi})^2 \right]$$

Si l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$v = k_6 (\frac{P}{P_o} - 1)$$

...

e) Régime de désorption

Les équilibres atteints imposent:

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

$$C_e = C_i = \frac{1}{K_i}$$

$$\tau = \frac{(\frac{\pi}{P})_o \, P}{K_d + (\frac{\pi}{P})_o P}$$

La vitesse de la réaction s'écrit alors:

$$v = \frac{k_7 \, P}{K_d + (\frac{\pi}{P})_o P} \left[(\frac{\pi}{P})_o - \frac{\pi}{P} \right]$$

Si l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$v = \frac{k_7 - \frac{k_7 \sqrt{P}_o}{\sqrt{P}}}{1 + \frac{K_d \sqrt{P}_o}{\lambda \, P}}$$

f) Régime de diffusion

Les équilibres atteints imposent:

$$\tau = \frac{\pi}{\pi + K_d}$$

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}$$

$$C_i = \frac{1}{K_i}$$

$$C_e = \frac{1}{K_i} \; (\frac{\pi}{P})_o^2 \; (\frac{P}{\pi})^2$$

...

La vitesse de la réaction devient:

$$v = \frac{D}{y\ K_i} \left(\frac{\pi}{P}\right)_o^2 \left[\left(\frac{P}{\pi}\right)^2 - \left(\frac{P}{\pi}\right)_o^2\right]$$

Si l'équilibre de BOUDOUARD est atteint:

$$v = \frac{D}{y\ K_i P_o}(P-P_o)$$

D- Traitement des résultats expérimentaux

Nous avons, comme dans le cas du carbure de zirconium, traité les résultats expérimentaux selon la méthode exposée en annexe.

Nous ferons l'hypothèse, dans ces calculs, que les pressions de dioxyde et de monoxyde de carbone sont telles que l'équilibre de BOUDOUARD soit réalisé.

1) Régime d'adsorption

L'expression théorique de la vitesse est:

$$v = \frac{p-a\sqrt{p}}{b\ p+C}$$

La minimisation de l'erreur quadratique moyenne conduit à:

$a=0,93$ torr$^{1/2}$ $b=12,8$ mg^{-1}.cm^2.h torr$^{1/2}$ $c=0$ mg^{-1}.cm^2.h torr

Bien que la courbe théorique semble bien représenter les résultats expérimentaux (fig.27), il est peu probable que le mécanisme d'adsorption puisse être le processus limitant. En effet, c étant nul la constante k_1 serait infinie, ce qui, physiquement, est absurde.

2) Régime de réaction externe

La vitesse théorique s'écrit:

...

$$v = \frac{a.p - b\sqrt{p}}{(\sqrt{p}+c)(1+dp)}$$

La minimisation de l'erreur par la méthode du gradient conduit à:

$a = 0,14\ mg.cm^{-2}.h^{-1}\ torr^{-1/2}$ $\quad b = 0,064\ mg.cm^{-2}.h^{-1}$

$c = 3,39\ torr^{1/2}$ $\quad d = 0,006\ torr^{-1}$

La figure 28 montre que cette expression représente bien les résultats expérimentaux. La réaction externe pourrait donc être le processus limitant la réaction globale d'oxydation.

3) Réaction de désorption

La vitesse théorique s'écrit:

$$v = \frac{a - b/\sqrt{p}}{1+c/p}$$

Les calculs mènent aux valeurs suivantes:

$a=0,85\ mg.cm^{-2}.h^{-1}$ $\quad b=0,36\ mg.cm^{-2}h^{-1}\ torr^{1/2}$ $\quad c=33,5$ torrs

Cette fois-ci encore la relation théorique représente bien les vitesses expérimentales (fig.29). La désorption du CO peut donc être le processus limitant.

4) Régimes de diffusion et de réaction interne.

La vitesse théorique prend la forme:

$$v = ap - b$$

Les calculs mènent aux résultats suivants:

$a=0,0074\ mg.cm^{-2}.h^{-1}\ torr^{-1}$ $\quad b=-0,11\ mg.cm^{-2}h^{-1}$

...

L'observation de la courbe (fig.30) montre une forte dispersion des points expérimentaux par rapport à la droite théorique. De plus, l'absence de pression d'équilibre nous fait conclure que ces régimes ne limitent pas la vitesse de la réaction globale.

En conclusion, l'oxydation du carbure de hafnium est linéaire avec une énergie d'activation de 26 kcal.mole^{-1}.

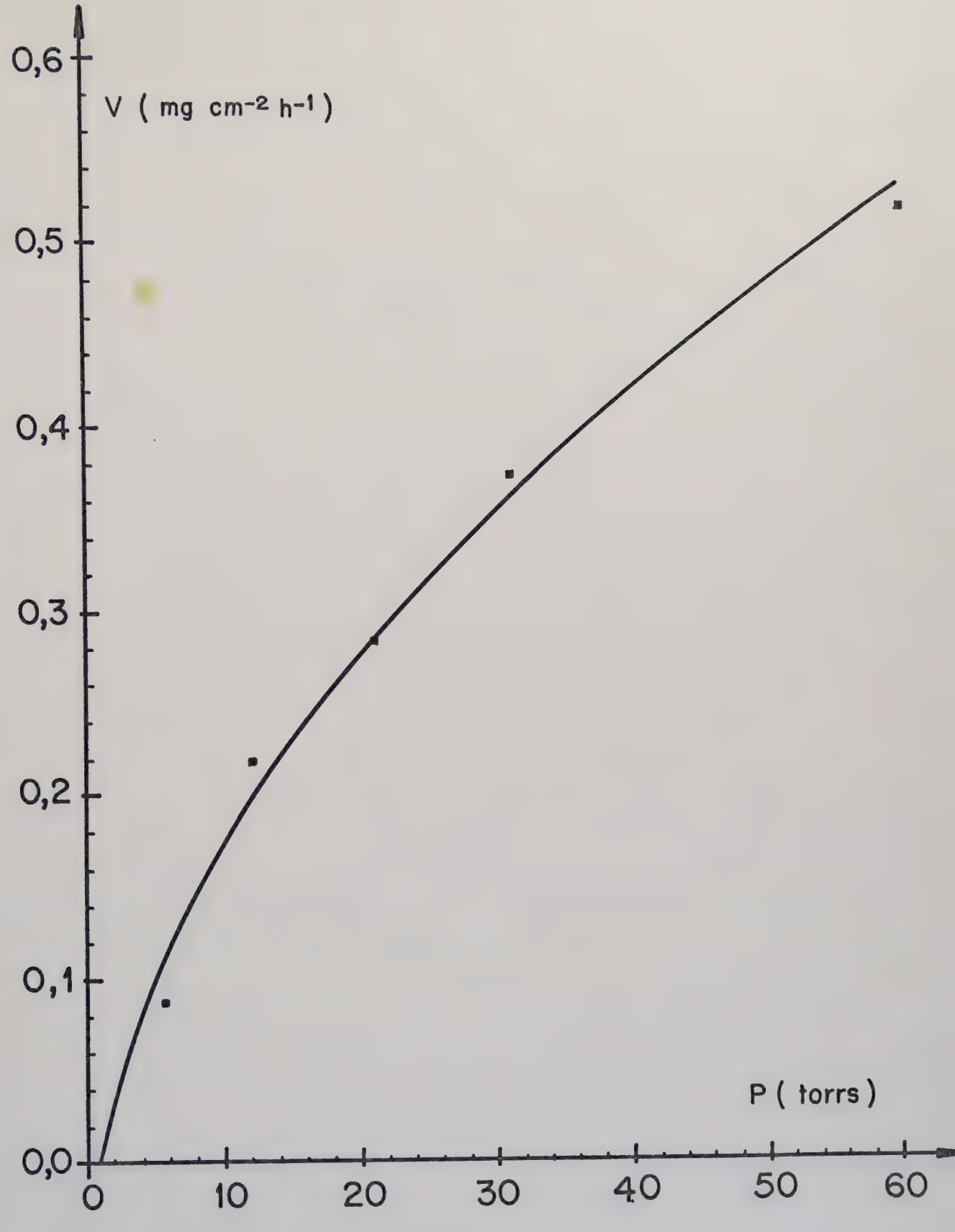
L'influence de la pression sur la vitesse de la réaction peut être exprimée par les relations:

$$v = \frac{0,14\ p - 0,0064\sqrt{p}}{(\sqrt{p}+3,39)(1+0,006p)}$$

$$v = \frac{0,85 - 0,36/\sqrt{p}}{1 + 33,5/p}$$

Ces deux relations sont compatibles avec un mécanisme de réaction externe ou de désorption du monoxyde de carbone; l'un de ces deux processus pourrait limiter la vitesse de la réaction globale d'oxydation du carbure de hafnium par le dioxyde de carbone.

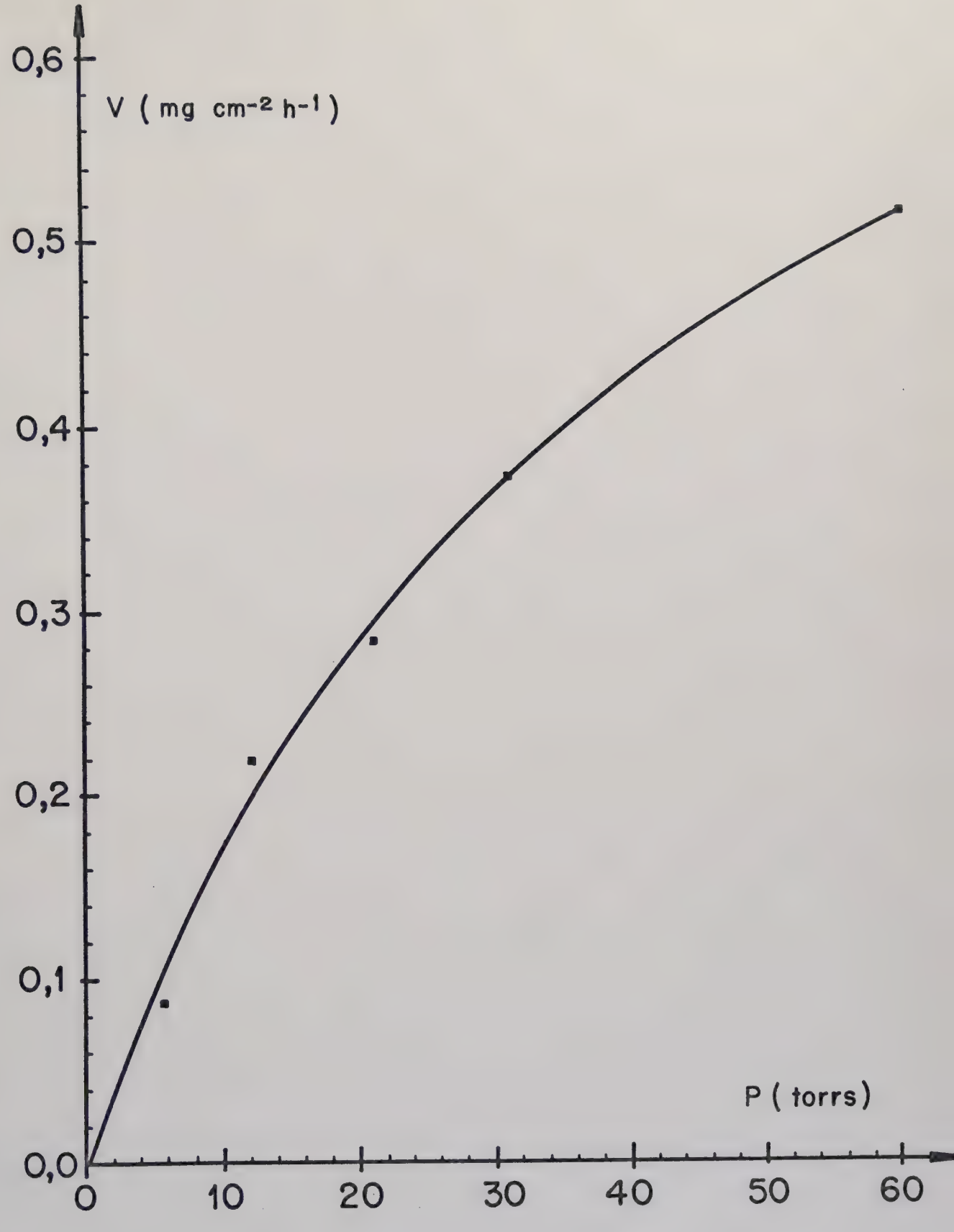
...



OXYDATION DE HfC

Réaction d'adsoption

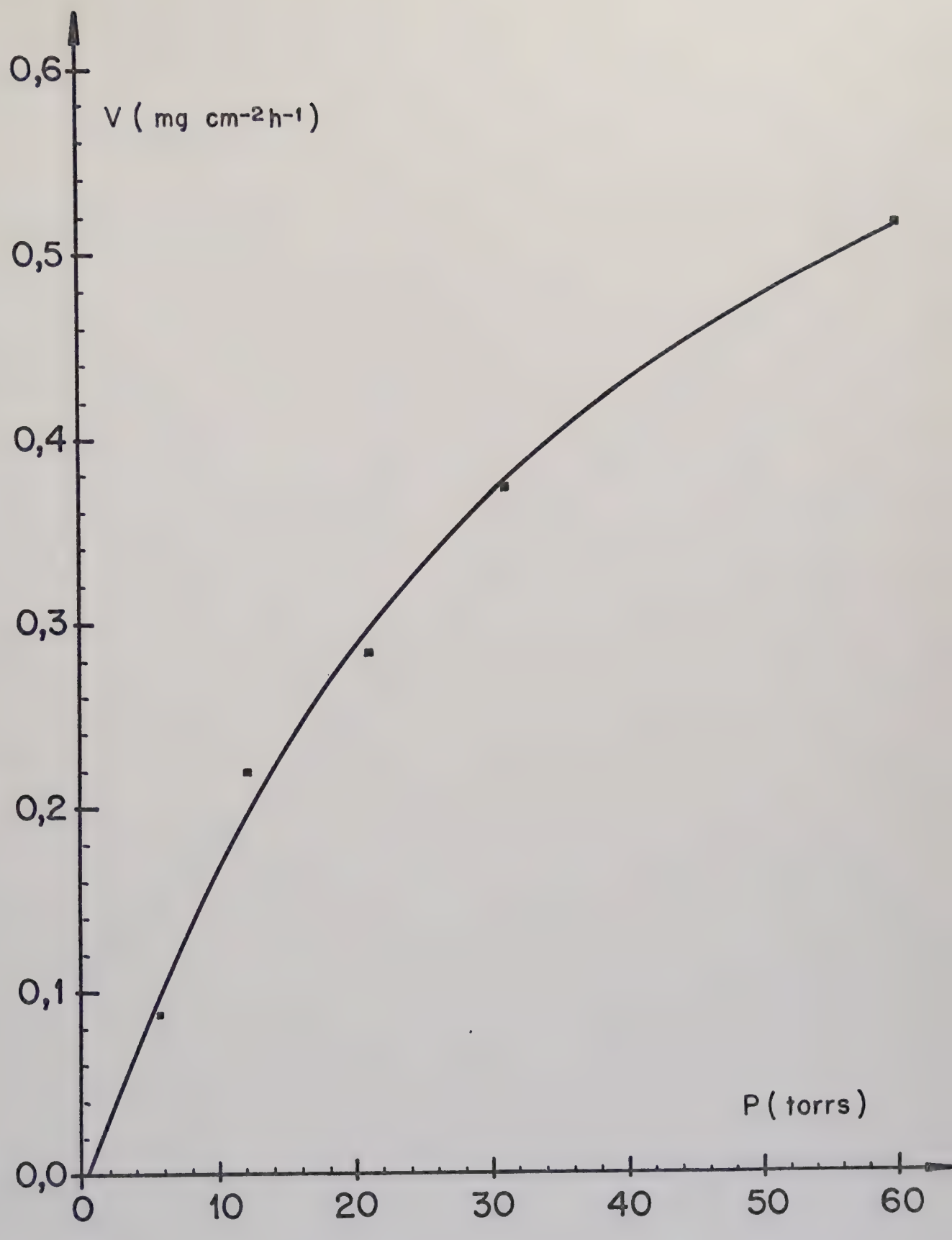
Fig:27



OXYDATION DE HfC

Réaction externe

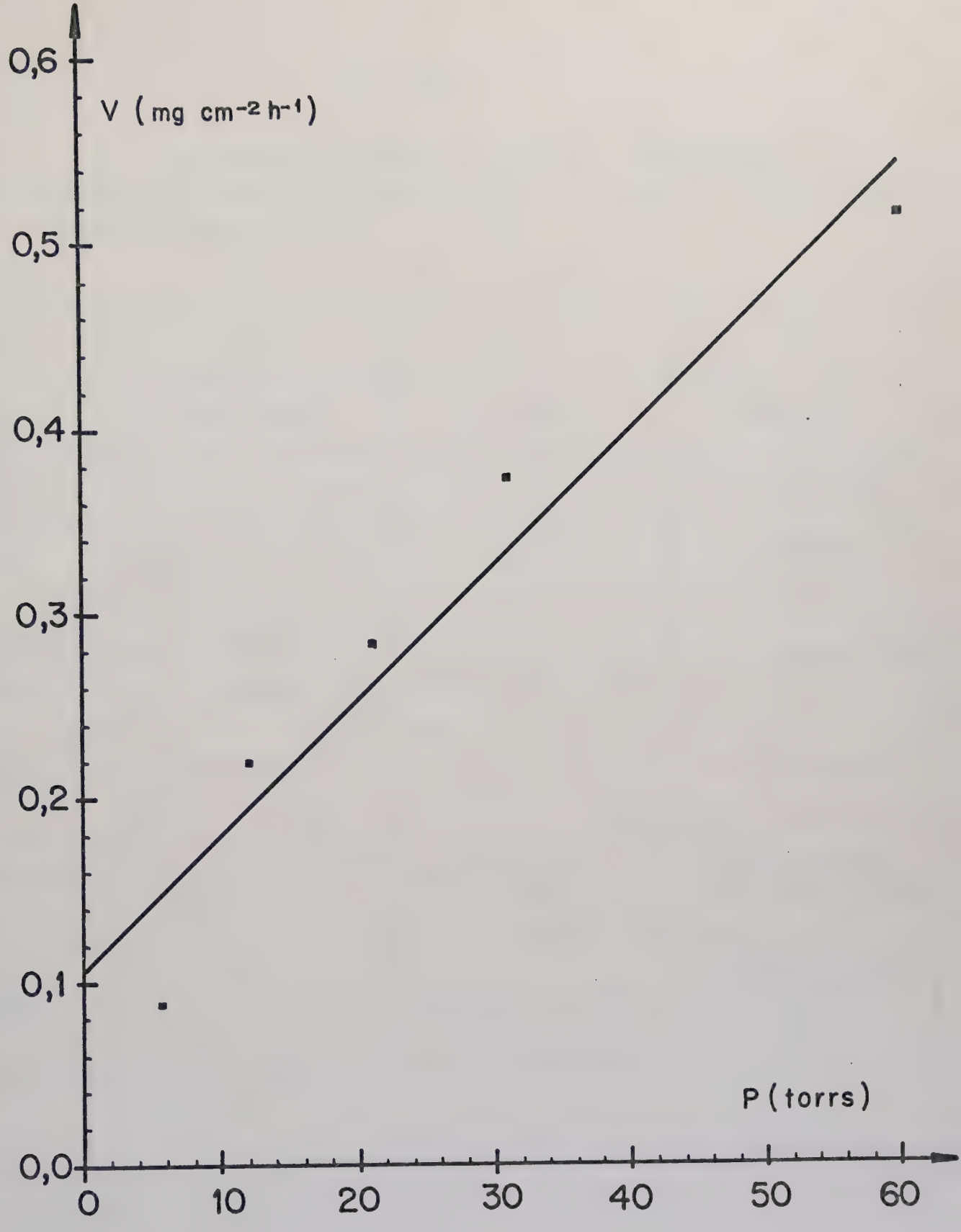
Fig:28



OXYDATION DE HfC

Réaction de désoption

Fig:29



OXYDATION DE HfC

Réaction interne et de diffusion

Fig:30

CONCLUSION

Le tableau ci-dessous résume les comportements des carbures de titane, de zirconium et de hafnium en atmosphère de dioxyde de carbone.

	TiC	ZrC	HfC
Domaine de température	1020-1160°C	725-825°C	800-920°C
Domaine de pression	5 - 60 torrs	5 - 60 torrs	5 - 60 torrs
Régime	deux stades linéaires successifs	linéaire	linéaire
Expression de la vitesse	$\log v_1 = \frac{-6143}{T} + 4,498$ $\log v_2 = \frac{-4250}{T} + 3,043$	$\log v = \frac{-6631}{T} + 6,423$	$\log v = \frac{-5672}{T} + 4,795$
Energie d'activation	$E_1 = 28$ kcal.mole^{-1} $E_2 = 19,5$ kcal.mole^{-1}	30 kcal.mole^{-1}	26 kcal.mole^{-1}
loi pression	$v = -0,047 + 0,095\, p^{0,508}$	$v = \frac{2,39 - 3,23/\sqrt{p}}{1 + 2,25/p}$	$v = \frac{0,14p - 0,064\sqrt{p}}{(\sqrt{p} + 3,39)(1 + 0,006\, p)}$
mécanismes limitant possibles	?	désorption du CO	réaction externe désorption du CO

Il résulte de ce tableau que le carbure de zirconium résiste très mal dans les domaines de températures et de pressions étudiés, à l'action du dioxyde de carbone. Le carbure de hafnium et surtout le carbure de titane résistent mieux mais dans ce dernier cas la formation de dendrites d'oxyde peut poser des problèmes technologiques sérieux.

Au point de vue théorique, on notera par ailleurs que l'emploi de méthodes mathématiques de lissage nous a permis, malgré la complexité de la réaction, de proposer des mécanismes compatibles avec les résultats expérimentaux.

ANNEXE

TRAITEMENT MATHEMATIQUES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I- CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION

Les études du comportement des carbures en atmosphère oxydante nous permettent de dresser des tableaux de vitesses réactionnelles en fonction de la température. Notons v_i la vitesse expérimentale à la température T_i.

La théorie d'Arrhénius conduit à l'expression:

$$\text{Ln } v = \frac{a}{T} + b$$

avec $a=-E_a/R$, où E_a est l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

Il nous faut donc trouver deux réels a^* et b^* tels que les points expérimentaux vérifient au mieux l'expression théorique. Pour cela nous utiliserons la méthode des moindres carrés discrets; a^* et b^* seront tels que:

$$\Sigma \left[\frac{a^*}{T_i} + b^* - \text{Ln } v_i \right]^2 = \min_{a,b} \Sigma \left[\frac{a}{T_i} + b - \text{Ln } v_i \right]^2$$

Ces deux paramètres seront déterminés par la résolution du système linéaire suivant:

$$a^* \Sigma \frac{1}{T_i} + n\, b^* = \Sigma \text{ Ln } v_i$$

$$a^* \Sigma \frac{1}{T_i^2} + b^* \Sigma \frac{1}{T_i} = \Sigma \frac{1}{T_i} \text{ Ln } v_i$$

II-CALCUL DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION

A- Approximation sur une variété linéaire

Lors de l'étude théorique des vitesses réactionnelles

...

en fonction de la pression nous avons trouvé dans certains cas (régimes de diffusion et de réaction interne) des expressions du genre:

$$v = a + b.f(p)$$

où f(p) peut prendre les formes: p, 1/p et $1/\sqrt{p}$

Afin de rendre a et b optimaux par la méthode des moindres carrés, il nous faut trouver a^* et b^* tels que:

$$\Sigma \left[a^* + b^* f(p_i) - v_i\right]^2 = \min_{a,b} \Sigma \left[a+bf(p_i) - v_i\right]^2$$

où v_i représente la vitesse expérimentale à la pression p_i.

Les valeurs numériques seront explicitées par la résolution du système:

$$n.a^* + b^* \Sigma f(p_i) = \Sigma v_i$$

$$a^* \Sigma f(p_i) + b^* \Sigma f^2(p_i) = \Sigma v_i f(p_i)$$

B- Approximation dans les autres cas

Nous avons vu, dans les autres cas (régimes d'adsorption, de désorption et de réaction externe), que l'expression théorique de la vitesse réactionnelle en fonction de la pression pouvait être plus complexe.

Nous noterons par:

$$v = f(\lambda, p)$$

la vitesse théorique en fonction de la pression et d'un paramètre appartenant à R^q, q étant égal au nombre de paramètres réels à déterminer (q = 3 ou 4).

...

La signification physique de ce paramètre impose à celui-ci d'avoir ses composantes toutes positives.

Nous chercherons s'il existe un λ^* dont les composantes sont toutes positives, qui minimise l'expression de l'approximation des moindres carrés, c'est-à-dire tel que:

$$\Sigma\left[f(\lambda^*, p_i) - v_i\right]^2 = \underset{\lambda}{\text{Min}}\ \Sigma\left[f(\lambda, p_i) - v_i\right]^2$$

Cette conditions ne mène plus, comme précédemment, à une forme linéaire. Il nous faudra donc résoudre ce problème par la méthode du gradient afin de minimiser, en tenant compte des contraintes, l'expression:

$$S(\lambda) = \Sigma\left[f(\lambda, p_i) - v_i\right]^2$$

La méthode de calcul peut se résumer par l'itération suivante:

a) soit une valeur initiale λ_o arbitraire dont les composantes sont toutes positives;

b) soit v_k le vecteur défini par:

$$v_k^j = \left[\text{grad } S(\lambda_k)\right]^j \quad \text{si } \lambda_k^j > 0$$

$$v_k^j = 0 \quad \text{si } \lambda_k^j \leq 0 \qquad j=1,\ldots,q$$

Si $v_k = 0$, l'itération est terminée,

λ_k est la solution λ^*

c) Déterminer λ_{k+1} tel que:

$$\lambda_{k+1} = \lambda_k + \bar{\mu}\, v_k$$

$$S(\lambda_k + \bar{\mu}_k\, v_k) = \underset{D}{\text{Min}}\ S(\lambda_k + \mu\, v_k)$$

D: ensemble des μ réels tel que $\lambda_k + \mu v_k$ soit positif ou nul.

$k = k+1$

aller en b)

BIBLIOGRAPHIE

1) W.W.WEBB, J.NORTON et C.WAGNER - J.Electrochem.Soc.103,112,(1956)

2) O.KUBASCHEWSKI et E.L.EVANS-"Metallurgical Thermochemistry" Pergamon, N.Y.(1958).

3) E.NIKOLAISKI- Z.Physik. Chem.(Frankfurt) 24,405 (1960).

4) G.V.SAMSONOV et N.K.GOLUBEVA- Zh. Fiz.Khimii 30,1258 (1956).

5) A.MUNSTER- Z.für Elektrochemie 63,807 (1959).

6- W.KINNA et W.KNORR- Z.Metallk.47,594 (1956).

7) A.E.JENKINS- J.Inst.of Metals 84,1 (1955).

8) WATT, COCKET et HALL- Metaux Corr.Ind.28,222 (1953).

9) ENGELHE, HALDEN et FARLEY- "Synthesis of New High Temperature Materials"- Tech. Rep. N°WADC 59-654.

10) R.W.STEWART et I.B.CURTLER- J.Am.Ceram.Soc. 50,4,176.

11) J.A.COFFMAN, G.M.KIBLER et T.R.RIETHOF- N.P.9791 (1960)

12) D.R.STULL et G.C.SINKE- "Thermodynamic Properties of the Elements"- Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1956).

13) R.W.BARTLETT (Univ.of Utah 1961) Dissert. Abstr.22 (11) 3973.

14) A.K.KURIAKOSE et J.L.MARGRAVE- J.Electrochem.Soc.111,7,827.

15) J.BERKOWITZ-MATTUCK- "Thermodynamic and kinetic studies for a refractory materials program". Tech.doc.report n°ASD-TDR-62-204 part.II.

16) D.E.THOMAS et E.T.HAYES-"The Metallurgy of hafnium" U.S.At.En. Comm.

17) J.YAHIA- Phys.Review 130,5,1711.

18) E.H.GREENER, F.J.BARONE et W.M.HIRTHE- J.Am.Ceram.Soc.48,12, 623 (1965).

19) P.KOFSTAD- J.Phys.Chem.Solids 23, 1579 (1962).

20) R.W.VEST, N.M.TALLAN et W.C.TRIPP- J.Am.Ceram.Soc.47,12,635(1964)

21) J.RUDOLPH- Z.Naturf.14a, 727 (1959).

22) A.R.STETSON-US At.Comm.Contract.AF.33(657)11259,(1964).

23) G.ROBERT, C.DEPORTES et J.BESSON- J. Chim. Phys. 64 (9), 1275 (1967).

24) A.PELLOUX- Thèse 1969- Fac.Sciences-GRENOBLE

25) L.H.KEYS, G.BERANGER, B.DE GELAS et P.LACOMBE J.Less Common Metals 14 (1968), 181.

26) J.BESSON- Cinétique hétérogène- Cours enseigné à la Faculté des Sciences de GRENOBLE (1968-69).

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 13. 11. 1972

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale